

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention

du titre de Docteur-Ingénieur

par

René GRELLIER

Ingénieur I. N. S. A.

Première Thèse

Contribution à l'Étude de l'Étirage à Froid des Fibres de Polymères Synthétiques dans les Agents Organiques

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 Avril 1964 devant la Commission d'Examen

J. COLONGE	Président
C. EYRAUD	{ Membres du Jury
G. VALLET	
P. ROCHAS	

LYON

Ronéotypie : LYON-COPIES

2, Petite Rue-Pizay, 2

1964

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention

du titre de Docteur-Ingénieur

par

René GRELLIER

Ingénieur I. N. S. A.

Première Thèse

Contribution à l'Étude de l'Étirage à Froid des Fibres de Polymères Synthétiques dans les Agents Organiques

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 Avril 1964 devant la Commission d'Examen

J. COLONGE . . .	Président
C. EYRAUD	{ Membres du Jury
G. VALLET	
P. ROCHAS	

LYON

Ronéotypie : LYON-COPIES

2, Petite-Rue-Pizay, 2

1964

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES

—oO—

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON,
DOUIN,
MOUSSA,
GAUTHIER Henri.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN,
De LARAMBERGUE,
SOLLAUD,
MENTZER,
MOUSSA,
JAFFARD,
DOUIN,
EYRAUD Henri,
DEJARDIN,
VIRET.



DOYEN

M. BRACOMNIER.

ASSESSEURS

MM. MESNARD,
BOIDIN.

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON,
PRETTRE,
COURTY,
KUHNER,
MALECOT,
PARIS,
AUMERAS,
COLONGE,
JANIN,
FLANDRIN,
BERNARD,
DUFAY Jean,
NIGON,
GAUTHIER Henri,
WAUTIER,

Minéralogie.
Chimie industrielle.
Chimie-Physique.
Botanique.
Mécanique rationnelle et appliquée.
Chimie minérale.
Chimie.
Chimie organique.
Physique générale.
Géologie appliquée.
Physique industrielle.
Astronomie.
Zoologie expérimentale.
Géologie générale.
Zoologie.

MM. CHOPIN,
 CUEILLERON,
 BRACONNIER,
 EYRAUD Charles,
 SARAZIN,
 BOLDIN,
 PERES,
 MESNARD,
 GRANDMONTAGNE,
 BOUTILLIER,
 LAFOUCRIERE,
 DREUX,
 TEICHNER,
 PAVANS de CECCATTY
 MERLIN,
 DUFAY Maurice,
 FRAISSE,
 LUBET,
 PHILBERT,
 COHEN-ADAD,
 DAVID Louis,
 CHANEL,
 MAURY,
 DEPRAZ,
 GAUTHIER Jean,

Chimie biologique.
 Chimie.
 Calcul différentiel et intégral.
 Chimie-Physique appliquée.
 Physique nucléaire.
 Microbiologie et Mycologie.
 Physiologie,
 Electronique.
 Physique.
 Minéralogie.
 Physique nucléaire.
 Chimie organique.
 Chimie industrielle.
 Zoologie.
 Chimie analytique.
 Physique de l'atmosphère.
 Mathématiques.
 Physiologie.
 Physique nucléaire.
 Chimie.
 Géologie générale.
 Psychophysiologie.
 Méthodes mathématiques de la Physique.
 Physique nucléaire.
 Chimie.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GAUME,
 FERON,
 LAFORGUE,
 LEGAY,
 UZAN,
 CHENEVOY,
 GINET,
 ASCH,
 MICHEL Pierre,
 DUCET,

Physique.
 Mathématiques.
 Physique.
 Zoologie expérimentale S.P.C.N.
 Physique S.P.C.N.
 Géologie appliquée.
 Zoologie.
 Physique.
 Minéralogie.
 Biologie végétale.

MAITRES DE CONFERENCES

Mlle MAITROT,
 Mme ERICSON,
 MM. GEVIN,
 PONASSE,
 d'INCAN,
 MARTEL,
 LEFEBVRE,
 PERNET,
 CHERY,

Physique.
 Physique générale.
 Géologie générale.
 Mathématiques.
 Physique.
 Mécanique.
 Mathématiques.
 Mathématiques.
 Physique.

M. BERGEON,
Mlle GAUTHERON,
MM. MATHIEU,
ERBEIA,
DESCOTES,
PICARD Philippe,
LEMOIGNE,
DEMARCO,
MICHEL Georges,
LEBRETON,
DAVID Jean,
TOUSSET,
FEUVRAIS Louis,
PICARD Claude,
SCHMITT Roger,

Physique C.S.U.
Chimie Biologique.
Mécanique des fluides.
Physique.
Chimie organique.
Mathématiques.
Botanique.
Géologie générale.
Biochimie.
Biologie végétale.
Biologie animale.
Chimie propédeutique.
Physique électricité.
Mathématiques.
Physique M.P.C.

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON,

Chimie.

CONSEILLER ADMINISTRATIF

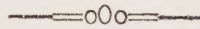
M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX.

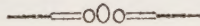
A MES MAITRES ,

Témoignage de ma profonde reconnaissance.



A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS ,

Témoignage d'affection et de profonde gratitude.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0017

Le présent travail a été effectué dans les Laboratoires du CENTRE de RECHERCHES de la SOIERIE et des INDUSTRIES TEXTILES, affilié à l'INSTITUT TEXTILE de FRANCE.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur P. ROCHAS, son Directeur, toute notre reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il a dirigé nos travaux. Nous tenons également à remercier très vivement, Monsieur G. VALLET, Directeur du Service de Chimie Macromoléculaire du Centre Technique du Cuir, qui ne nous a pas épargné l'appui de sa compétence et ses conseils éclairés.

Monsieur le Professeur J. COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, nous a fait l'insigne honneur de bien vouloir accepter la présidence de notre jury où nous trouvons aussi Messieurs les Professeurs C. EYRAUD et G. VALLET, ce dont nous les remercions vivement.

Nous exprimons notre reconnaissance à la Société RHODIACETA, dont l'appui matériel nous a permis de mener à bien notre étude et en particulier à Monsieur A. MOREL, Directeur des Services de Documentation, à Monsieur J. CHAMBION, Directeur des Services Recherches NYLON-TEEGAL, à Messieurs F. ECOCHARD, L. BONNARD, C. MERMOUD, J. RIMAUD et C. SCHVESTER dont les conseils et l'expérience nous ont été précieux.

Qu'il nous soit également permis d'exprimer notre vive gratitude à Monsieur KASSENBECK, Directeur du Laboratoire de Physique à l'Institut Textile de FRANCE, à Monsieur J. ROBIN, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées, ainsi qu'à Mademoiselle N. DUVEAU, Messieurs A. ARSAC et G. BARBE de la Société RHODIACETA, pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de l'étude au microscope électronique et aux rayons X.

Nous tenons aussi à remercier Madame S. PIERRET, Chef du Laboratoire de Chimie et Monsieur J. HENNO, Chef du Laboratoire de Physique du CENTRE de RECHERCHES de la SOIERIE et des INDUSTRIES TEXTILES, pour leurs conseils et leurs suggestions, et enfin nos Camarades des Laboratoires de Recherches et de Mécanique pour l'amical concours que nous avons toujours trouvé auprès d'eux.

INTRODUCTION

Les fibres de hauts polymères synthétiques à usages textiles sont généralement obtenues par filage. La matière, à l'état fondu, est extrudée à travers les trous d'une filière. Le filet liquide débité par chaque trou devient un fil en se solidifiant.

Si l'écoulement a tendance à aligner les molécules à longues chaînes, cet effet est néanmoins insuffisant pour compenser celui de l'agitation thermique et le fil ainsi formé est habituellement peu orienté; ses propriétés mécaniques sont impropres à un usage textile. En particulier, il est très déformable et peut être étiré à froid jusqu'à 4 à 5 fois sa longueur. Cette déformation doit donc nécessairement être faite avant son emploi et l'opération industrielle prend le nom d'ETIRAGE A FROID.

Pendant l'étirage à froid des polymères semi-cristallins, il est remarquable que l'allongement ne se répartisse pas uniformément le long du filament : le fil s'amincit et prend son diamètre définitif dans une très courte région appelée étranglement ou striction (Photo n° 1).

En 1955, WOODS et HOOKWAY observèrent que, si l'étirage à froid est réalisé dans certains liquides organiques, l'allongement se produit par des milliers d'étranglements simultanés. (Photo n° 2) (1).

Le brevet de la Société Du Pont de Nemours n° 1236688 de 1960 nous apprend que si l'agent organique contient un colorant dissout, celui-ci pénètre instantanément dans la fibre au cours de l'étirage. (2).

Rien d'autre n'a été exposé sur ce sujet et aucune hypothèse n'a été encore suggérée pour expliquer ce phénomène.

C'est la raison pour laquelle nous nous proposons d'étudier l'étirage des hauts polymères dans les agents organiques.

APPAREILLAGE

L'étirage des polymères est conditionné par de nombreux facteurs et l'étude du phénomène d'étirage nécessite l'emploi d'appareils permettant la variation de ces facteurs dans de larges proportions.

Notre travail a débuté par la conception et la réalisation de trois machines de laboratoire.

a) Extensiomètre travaillant à vitesse d'étirage constante. (Photo n° 3).

L'échantillon à étudier est serré par deux pinces : l'une mobile, l'autre fixe.

La pince mobile est entraînée par un stéro-moteur (3) suivant deux vitesses d'étirage rigoureusement constantes : 0,1 et 2 cm/s.

La pince fixe se trouve à l'extrémité d'un bras de levier, l'autre bras s'appuyant sur la touche sensible d'une tête de mesure d'un tensiromètre électronique Rothschild (4).

Un bac en acier inoxydable de 60 cm de long permet l'étirage dans les divers liquides à étudier.

Deux micro-contacts réglables assurent le démarrage et l'arrêt instantanés de la pince mobile à la longueur initiale de l'échantillon et à l'extension maximum.

Le tensiromètre électronique est relié à un enregistreur; le déplacement à vitesse constante du papier donne l'allongement, le déplacement de l'aiguille indique la réaction du fil. La constante de temps de l'appareil (Helcoscriptor) étant de 10^{-3} seconde, il est possible d'enregistrer des phénomènes à variations rapides : 0 à 100 cycles/s.

Cet extensiomètre permet donc d'obtenir les courbes charge/allongement relatives à l'étirage dans l'air ou dans certains milieux liquides, des fibres étudiées. La précision des mesures est supérieure à 2 %.

b) Banc d'étirage "à la continue" (Photo n° 4).

Cet appareil a été construit suivant le principe des bancs d'étirage utilisés pour la production industrielle.

Il se compose principalement d'un tambour délivreur et d'un tambour étireur (Fig. n° 5).

Le tambour étireur peut tourner suivant trois vitesses constantes : 3 m/mn - 15 m/mn - et 60 m/mn.

Grâce à un variateur continu, la vitesse du tambour délivreur peut varier entre 0,25 et 1 fois la vitesse du tambour étireur. Ce qui permet d'obtenir un taux d'étirage compris entre 0 et 300 % (1 à 4 X).

Le fil, pour éviter les glissements, passe trois fois sur chaque tambour. Entre ces tambours, il plonge dans le liquide dont on étudie le rôle. Le trajet du fil dans ce liquide peut varier de 10 à 120 cm. L'étirage n'est pas localisé mais réparti sur toute cette longueur.

Les vitesses et le taux réel d'étirage sont vérifiés par des mesures stroboscopiques sur des galets à très faible inertie entraînés par le passage du fil.

La poulie folle permettant de plonger le fil dans le liquide est solidaire d'une tige dont l'extrémité s'appuie sur la touche sensible d'une tête de mesure. Nous connaissons ainsi la force d'étirage à chaque instant.

c) Banc d'étirage discontinu (Photo n° 6)

Ayant observé que la pénétration des colorants est influencée par le mode d'étirage (discontinu ou continu), il était nécessaire d'étudier parallèlement les deux étirages. La machine pour l'étirage continu a été modifiée.

Le rouleau étireur tournant toujours à la même vitesse, le rouleau délivreur libère du fil suivant un cycle imposé par le taux d'étirage et la longueur du bac. Ce cycle est obtenu grâce à une came commandée par le rouleau étireur. Cette came à l'aide d'un micro-contact bloque ou débloque un frein électromagnétique solidaire du rouleau délivreur. On obtient ainsi en continu un étirage "discontinu".

A - ETIRAGE A FROID DES POLYMERES SYNTHETIQUES

D'après le brevet de la Société Du Pont de Nemours, il semblait que toutes les fibres synthétiques conduisaient à un phénomène d'étranglements multiples par étirage dans les liquides organiques. Mais, ayant observé que la morphologie du phénomène variait suivant les polymères, nous avons étudié les polyamides 6 - 66 et 610 - le polytéréphtalate de glycol - le polypropylène et le polyéthylène.

Afin de faciliter les manipulations et les observations au microscope, nous avons conduit notre travail avec des monofilaments (crins) de 25/100ème de diamètre. La forme sous laquelle est utilisée le polymère n'ayant aucune influence sur la morphologie du phénomène d'étranglements multiples.

Ce phénomène que nous nous proposons d'étudier est lié à la striction caractéristique de l'étirage à froid des polymères semi-cristallins. Il est donc nécessaire de rappeler les théories actuelles des changements de structures de ces polymères.

—oOo—

A1 - ETIRAGE A FROID DES POLYMERES DANS L'AIR

A11 - THEORIE ACTUELLE DE LA STRUCTURE DES POLYMERES ET DE L'ETIRAGE

Ce n'est que ces dernières années, grâce à l'évolution de techniques nouvelles, que des hypothèses précises ont pu être émises sur la structure des hauts polymères.

A l'état solide, les substances macromoléculaires peuvent se présenter sous tous les états, depuis l'état amorphe correspondant à l'enchevêtrement désordonné des chaînes jusqu'à l'état cristallin représenté à la limite par le monocristal.

Dans le cas d'une fibre, et ceci quels que soient les traitements qu'elle a subis, il apparaît que l'élément de base de son édification est toujours le même. Cet élément, appelé MICROFIBRILLE, détermine les propriétés textiles suivant son organisation dans la fibre.

Les microfibrilles peuvent se grouper entre elles pour former des feuillets lamellaires, des rubans spiralés ou torsadés, des sphérulites. Ces premiers éléments structurés forment à leur tour des éléments plus importants : membranes, peaux, couches concentriques, macrofibrilles ou paquets de fibrilles.

Si tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître l'existence des microfibrilles, de très nombreuses hypothèses sont suggérées sur la structure supramoléculaire de ces fibrilles. De nombreux schémas sont proposés (N°s 5 à 8 et 30 et 31).

Il apparaît cependant que les microfibrilles de toutes les fibres organiques sont constituées d'une succession périodique de régions d'ordre et de désordre. Une "longue période", correspondant à la juxtaposition d'une région amorphe et d'une région cristalline, peut être mesurée aux rayons X. Il est également prouvé que dans le cas des fibres non étirées, les chaînes moléculaires sont orientées perpendiculairement à l'axe des microfibrilles (N° 5 et 9). On doit admettre que cet état résulte du repliement en accordéon des molécules dans les régions cristallines. Elles forment ainsi des micro-cristaux identiques disposés périodiquement le long de la fibrille et reliés par des "franges micellaires" non cristallines.

L'ancienne conception d'une répartition au hasard des régions amorphes et cristallines est aujourd'hui abandonnée.

La qualité essentielle demandée à un fil textile est de posséder une excellente résistance à la rupture. Cette qualité est atteinte lorsque les chaînes moléculaires sont parallèles, car les interactions latérales entre chaînes conduisent au maximum d'effet. Or, la fibre obtenue par filature ne possède qu'une faible orientation, et il est nécessaire de la réaliser complètement. Ceci est accompli par l'opération dite de l'étirage à froid.

L'étirage à froid des fibres est caractérisé par un phénomène typique : la striction; (Photo n° 1.) Sous l'effet de la traction, le fil s'amin-
cit localement et brutalement entre deux épaulements qui vont en s'écartant tandis que le filament s'allonge. Le taux d'étirage obtenu lorsque tout l'échantillon est étiré, est toujours constant pour la même fibre dans les mêmes conditions (vitesse, température, humidité relative, biréfringence initiale). Il est défini comme étant le "TAUX D'ETIRAGE NATUREL". Suivant les fibres, il peut varier de 300 à 700 %.

Pendant l'étirage, la structure fibrillaire est modifiée. Les sphé-
rulites sont détruites et les macromolécules, dépliées, s'orientent parallè-
lement aux axes des fibrilles. Ce dépliement, qui correspond à un état de
la matière plus stable provoque un dégagement de chaleur important. La stric-
tion est une conséquence de ce dégagement de chaleur qui élève la température
dans les régions voisines de l'étirage initial; cette élévation de tempéra-
ture augmente la mobilité du matériau dans ces régions.

Diverses hypothèses ont été successivement avancées pour décrire la
nouvelle structure fibrillaire des fibres étirées (Tableau n° 2 -- schémas n°s 1
2 - 3).

Dans ces trois schémas, une même macromolécule appartient alterna-
tivement à des domaines amorphes et cristallins. La première hypothèse, la
plus ancienne, ne fait pas ressortir les "longues périodes" observées aux ra-
yons X. Dans l'hypothèse de HESS, les microfibrilles sont parallèles les unes
aux autres, une molécule ne pouvant appartenir qu'à une seule microfibrille.
Dans l'hypothèse des micelles frangées on admet que, par endroits, les fais-
ceaux individuels de macromolécules peuvent se ramifier, une frange formée
par quelques molécules passant d'un faisceau à l'autre.

Cette dernière hypothèse semble actuellement la plus admise dans le
cas des fibres obtenues par extrusion d'une masse fondue et post-étirage à
froid ou à température relativement basse. Cependant, remarquons ici qu'il
n'y a pas de différence fondamentale importante entre le modèle de HESS et le
modèle à "micelles frangées". Cette remarque nous permettra, lors de l'étude
structurale, de calculer les paramètres cristallins à partir du modèle de HESS
qui schématise plus simplement les domaines amorphes et les domaines cristal-
lins.

.../...

A12 - TYPES D'ETIRAGE - COURBES CHARGE / ALLONGEMENT

La striction n'est pas toujours observée et suivant les conditions d'étirage, celui-ci peut se présenter sous trois formes :

- Type A :

L'étirage détermine un amincissement régulier de l'ensemble du fil sous tension. La courbe charge/allongement ne présente aucune discontinuité. La charge augmente régulièrement au fur et à mesure de l'orientation. Puis, elle subit une brusque montée lorsque le taux naturel d'étirage est atteint. (Tableau n° 2).

Si l'étirage est interrompu avant le taux naturel d'étirage, l'échantillon présente un diamètre uniforme sur toute la longueur.

- Type B :

Le fil s'amincit et prend son diamètre définitif dans une très courte région (striction). Sous l'effet de la traction cet étranglement progresse le long de la partie non orientée et la partie étirée augmente de longueur.

Les courbes C/A traduisent ces observations. Après une rapide augmentation de charge correspondant à une zone élastique très faible, un ou deux étranglements prennent naissance et le travail demandé par l'étirage devient légèrement plus faible et reste constant jusqu'au taux naturel d'étirage.

- Type C :

L'étirage est identique au type B, mais le fil étiré présente des régions opaques correspondant à des lacunes internes (Photo n° 7); chaque région opaque le long du fil se traduit par une "dent de scie" sur la courbe C/A.

Ce sont à la fois des considérations thermodynamiques et structurales qui nous renseignent sur le type d'étirage. Le début de l'extension se fait au point le plus faible du fil sous tension. Si cette extension renforce le point faible (orientation plus élevée par exemple), l'étirage se déplacera alors vers un autre point faible. Le résultat visible sera un étirage uniforme.

Mais, si l'extension initiale nécessite un travail suffisant, la température du point faible s'élève et celui-ci devient encore plus faible. L'orientation maximum sera vite atteinte en ce point. Un étranglement sera ainsi créé. Simultanément les épaules de cet étranglement s'échaufferont par conduction thermique, une fatigue artificielle à chaque "épaule" sera réalisée et les deux "cols" progresseront sur les parties encore non étirées du filament.

L'élévation de température à l'épaule d'un étranglement peut atteindre parfois 160°C. On suppose même que la striction correspond à une microfission localisée de la substance.

A13 - FACTEURS INFLUENCANT LE TYPE D'ETIRAGE

L'étirage avec ou sans striction est fonction de la mobilité des chaînes moléculaires. (10 - 11 et 12).

Les facteurs influençant cette mobilité sont :

- L'orientation initiale,
- La teneur en humidité,
- La nature chimique du polymère,
- La température ambiante,
- La vitesse d'étirage.

Pour un polymère donné, une élévation de température, une humidité relative élevée, une vitesse d'étirage faible et une orientation initiale appréciable favorisent l'étirage uniforme (Type A).

Une humidité relative, une température et une orientation faibles conduisent à l'étirage avec striction; parfois même à la striction avec effet lacunaire. En effet, l'écoulement moléculaire à l'étranglement crée, à l'intérieur de la fibre, une pression hydrostatique énorme (Plusieurs kg/mm²) (13). Si la plasticité de la matière est insuffisamment élevée, des fissures internes peuvent se produire. Le fil devient opaque.

Plus le diamètre est grand, plus il y a tendance à striction; ceci se conçoit aisément en considérant que les efforts latéraux augmentent alors très rapidement et que l'effet dû à la chaleur dégagée s'accroît.

D'autre part, pour un polymère, le taux d'étirage naturel dépend également de la température, de la vitesse d'étirage, et de l'orientation initiale.

A titre d'exemple, les trois types d'étirage sont obtenus avec un crin de polyamide 610 de 25/100ème dans les conditions suivantes : vitesse d'étirage 2 cm/s. - humidité relative 65 % pour les températures respectives de 60°; 20° et - 15° C. (Tableau n° 2).

A14 - ETIRAGE INDUSTRIEL

Industriellement, le taux d'étirage est donné par le rapport des vitesses de deux rouleaux appelés étireur et délivreur. L'étirage est généralement localisé sur un doigt en céramique pour en garantir l'uniformité.

Un fil doit posséder un allongement à la rupture compris entre 20 et 30 % pour un usage textile. Il est donc nécessaire d'étirer le fil au-delà du taux naturel d'étirage (surétirage). L'étirage type C est évité dans la pratique.



A2 - ETIRAGE DES POLYMERES DANS CERTAINS LIQUIDES ORGANIQUES

A21 - LE PHENOMENE D'ETRANGLEMENTS MULTIPLES

Nous venons de voir que l'étirage à froid, dans l'air, d'une fibre en polymère synthétique se réalise par un ou deux étranglements. Or, WOODS observa que si l'étirage était fait dans un agent organique, des milliers d'étranglements prenaient naissance (1).

Suivant le polymère et le liquide organique, le phénomène se présente sous diverses conformations. Nous allons décrire le phénomène "typique" tel qu'il s'observe par étirage dans l'acétone, d'un crin de polyamide 610 (Tableau n° 3) :

Dès le début de l'étirage, des fissures transversales sont visibles sur la fibre (Photo n° 8). Elles sont nombreuses (environ 100/cm) et réparties peu régulièrement le long du filament sous tension. "Fissure" est employé ici avec inexactitude. Nous verrons ultérieurement, grâce à la microscopie électronique, qu'il n'y a jamais de trou ou de lacune comme l'implique le terme "fissure". Nous préférons employer "pseudofissure" pour décrire l'origine du phénomène d'étranglement, car parfois de réelles fissures peuvent être observées.

Vers 20 % d'étirage, ces pseudofissures s'élargissent. Le profil du fil paraît dentelé. (Photo n° 9) Puis, à chaque pseudofissure correspond un étranglement. Entre 20 et 200 % les étranglements progressent conduisant à des étirages localisés (Photo n° 10 et n° 11). Il est à remarquer que le diamètre de ces portions étirées est déjà égal au diamètre final. Ceci est analogue à l'étirage dans l'air avec striction.

Si nous appelons "nodule" la partie du fil non étirée comprise entre deux étranglements, on observe la destruction de chaque petit nodule au fur et à mesure que le taux d'étirage augmente.

Après 200 % d'allongement, il reste encore quelques nodules isolés (Photo n° 12) et à 300 % le fil présente un profil régulier. Cependant, des défauts de surface peuvent être observés. (Photo n° 13)

A22 - COURBES CHARGE / ALLONGEMENT

Un microscope a été monté directement au-dessus du bac d'étirage. Nous suivons simultanément la progression du phénomène et le tracé de la courbe charge/allongement. (Tableau n° 4) Cette courbe présente une forme caractéristique lorsque l'étirage se fait par étranglements multiples.

Des pseudofissures, courtes, transversales, apparaissent au cours de l'augmentation de tension $0 - P_1$. Il faut cependant atteindre un certain seuil F pour créer la première pseudofissure.

Il est très difficile de déterminer avec précision la valeur de F , car la charge augmente rapidement de 0 à P_1 pendant un allongement à peine de 5% . Ce seuil ne semble pas être reproductible pour un polymère et un solvant donnés, mais il est toujours faible pour les meilleurs agents organiques. C'est ainsi qu'une tension de quelques grammes suffit pour faire apparaître ces premières pseudofissures sur un crin de polyester dans l'éther éthylique.

Après le point P_1 , les fissures entourent la fibre complètement, s'approfondissent et conduisent à des étranglements. Pendant cette période, nous observons une importante chute de tension $P_1 - P_2$. Puis, chaque étranglement provoque un étirage localisé. La charge P_2 resté pratiquement constante jusqu'à ce qu'il ne reste aucun nodule. (Taux d'étirage naturel : TEN).

La chute de tension $P_1 - P_2$ est très importante; elle est caractéristique du phénomène d'étranglements multiples. Elle n'est pas liée au nombre d'étranglements, mais comme nous le verrons plus tard, à la fibre et à l'agent organique utilisés.

A23 - LE PHENOMENE DE CRAQUELURES

Le cas "idéal" d'étranglements multiples est observé avec le polyamide 610, le polyester et le polypropylène.

Mais, lorsque les étranglements sont trop nombreux, il est impossible de les distinguer. Le profil de la fibre est dentelé, il semble que l'étirage s'effectue uniformément (Photo n° 14).

Avec les polyamides 6 et 66, à la température de 20° , il n'a pas été possible d'obtenir les étranglements multiples. En effet, à 20° , ces fibres s'étirent dans l'air sans striction (Type A). Un phénomène initial de pseudofissures se produit dans les agents organiques; mais celles-ci ne conduisent pas à des étranglements. Ces pseudofissures sont courtes et toujours très nombreuses (Photo n° 15). L'étirage se fera d'une manière uniforme avec cependant une ondulation visible sur le profil de la fibre (Photo n° 16).

Ces diverses conformations du phénomène d'étranglements multiples peuvent se ranger sous le terme général de "craquelures", employé déjà dans le brevet de la Société Du Pont de Nemours. Les liquides organiques responsables de tels phénomènes sont ainsi appelés des "agents de craquelures".



A3 - ETUDE GENERALE DES PHENOMENES

Dans ce travail, l'étirage est réalisé en chambre conditionnée à 20°C et à une humidité relative de 65 %. La vitesse d'étirage, rigoureusement constante est de 20 mm/s pour des échantillons de 10 cm.

Les fibres sont étirées dès leur contact avec le liquide organique, afin d'éviter le gonflement ou la cristallisation.

A31 - FIBRES ET LIQUIDES ETUDIES

A311 - Fibres étudiées

Pour faciliter les observations, nous avons utilisé des crins ne contenant pas d'oxyde de titane. Ce sont :

- a) Polyester TG (Polytéréphtalate de glycol),
- b) Polyamide 610 (Polyhexaméthylène sébacamide),
- c) Polyamide 66 (Polyhexaméthylène adipamide),
- d) Polyamide 6 (Polycaproamide),
- e) Polyéthylène,
- f) Polypropylène.

Les caractéristiques de chaque fibre seront données avec les tableaux des résultats consécutifs à l'étirage.

Il est à remarquer que les crins 66 et 6 présentent un "effet de peau" très marqué. Cette structure serait due à la cristallisation rapide obtenue par refroidissement brutal dans l'eau, lors de la filature (Photo n° 17). Chaque "polygone" est de nature sphérolitique, et la croix de Malte apparaît à l'examen en lumière polarisée. Photo n° 18, nous pouvons observer les pseudo-fissures initiales vis-à-vis de ces structures de surfaces.

A 312 - Liquides organiques utilisés

Nous avons choisi une série de liquides usuels de divers groupes chimiques. Dans la mesure du possible ce sont des liquides rigoureusement purs. Certains ont dû être employés en solution aqueuse : phénol - formol - acide formique.

A cette liste d'agents organiques, nous avons trouvé intéressant d'ajouter deux liquides minéraux : l'eau et le mercure.

A32 - MESURES ET OBSERVATIONS MORPHOLOGIQUES

A321 - Généralités

Nous avons groupé les résultats dans quatre tableaux. Dans ceux-ci sont notés les valeurs de :

- P_1 = charge maximum.
- P_2 = charge minimum.
- TEN = taux d'étirage naturel.

Ce dernier est difficile à définir lorsque l'étirage a lieu par étranglements multiples. Pour notre part, nous le prenons égal au taux d'étirage correspondant à la disparition complète des nodules.

- Les observations sont faites au microscope sur des fibres ayant subi un étirage de 100 % seulement.

Dans ces tableaux, nous n'avons pas mentionné les résultats concernant le polyamide 6 et le polyéthylène :

Polyamide 6 : Crin de 25/100 - $d = 1,12$ - Biréfringence : $B = 0,0074$

Ce crin plastifié par environ 10 % de caprolactame s'étire dans l'air de façon uniforme (Type A).

Dans tous les liquides, le polyamide 6 présente la même courbe charge/allongement.

$P_1 = 160 \text{ g}$ - $P_2 = 145 \text{ g}$ - TEN = 2,6 x (360 %).

On n'observe jamais le phénomène d'étranglements multiples, mais un phénomène de craquelures analogue à celui obtenu pour le polyamide 66 et pour les mêmes liquides.

Polyéthylène : Crin de 25/100 - $d = 0,92$ - $B = 0,0012$

Ce crin s'étire avec striction col court dans l'air.

$P_1 = 130 \text{ g}$ - $P_2 = 110 \text{ g}$ - $TEN = 6,2 \times (720 \%)$.

Dans tous les liquides, il s'étire avec les mêmes valeurs pour P_1 et P_2 . Il ne présente dans aucun des liquides un phénomène de craquelures, même à basse température. L'étirage se fait généralement avec plusieurs étranglements à cols très longs.

A322 - Nomenclature des observations faites dans les tableaux

Afin de faciliter la lecture des tableaux, les observations seront abrégées comme suit :

S = Phénomène de striction normale - 1 ou 2 étranglements.

SS = Plusieurs étranglements à cols longs.

E_1 = Phénomène d'étranglements multiples peu nombreux (1 à 10/cm.)

E_2 = " " " nombreux (10 à 100/cm.).

E_3 = " " " très nombreux (plus de 100/cm)

F_1 = Phénomène de pseudofissures courtes peu nombreuses.

F_2 = " " " nombreuses.

F_3 = " " " très nombreuses.

R = Rupture du fil dès le début de l'étirage (polyester TG).

C = Phénomène de cristallisation par contact avec le liquide organique.

Il est rappelé que ces observations sont faites sur un fil étiré de 100 %; c'est-à-dire que la notation F_3 - SS signifie que l'on peut avoir au microscope un très grand nombre de pseudofissures; ces dernières ne conduisent pas à des craquelures, seuls existent quelques étranglements normaux.

A323 - Tableaux de mesures

1 - Polyester TG.

2 - Polyamide 610.

3 - Polyamide 66.

4 - Polypropylène.

Chaque résultat est la valeur moyenne de 10 essais. La reproductibilité des mesures permet de donner les résultats avec une précision de $\pm 5 \text{ g}$.

CRIN POLYESTER TG

Crin de 25/100 - Pratiquement amorphe $d = 1,35$ - $B = 0,0030$ (biréfringence). Ce crin s'étire dans les conditions habituelles avec un étranglement à col court. Il présente après un "effet lacunaire" (type C).

LIQUIDES	P ₁	P ₂	TEN	OBSERVATIONS
Air	240	195	5,0	S col très court-effet lacunaire
Eau	240	230	3,6	S -- F ₁
Mercure	240	240	3,6	S aucune fissure.
Alcool méthylique	185	75	4,05	E ₃
Alcool éthylique	220	85	4,1	E ₃
Alcool propylique	240	100	4,1	E ₃
Alcool isopropylique	240	100	4,2	E ₃
Alcool butylique	240	100	4,2	E ₃
Alcool benzylique				R ₃ - C fissures très profondes.
Cyclohexanol (22°C)	240	210	3,8	S - F ₃ une seule striction.
Glycol éthylénique	240	230	3,7	S - F ₃ une seule striction
Glycérol	240	230	3,6	S
Phénol (sol. saturée)	240	230	3,7	S - F ₂
Méta-crésol	240	230	3,6	S ² début d'attaque.
Acétone				R - C
Méthyléthylcétone				R - C
Acétophénone				R - C
Formol (sol. à 30 %)	240	200	3,8	SS - F ₃
Aldéhyde benzoïque				R - C ₃
Acide formique (50 %)	240	175	3,9	SS - F ₃
Acide acétique				R - C ₃
Hexane	240	150	4,1	E ₃
Heptane	240	150	4,1	E ₃
Cyclohexane	240	160	4,0	E ₃
Ether de pétrole	240	150	4,1	E ₃
Kérosène	240	190	4,0	E ₃
Benzène				R ₃ - C
Toluène				R - C
Ethylbenzène	135	30	4,1	E ₃
Chlorure de méthylène				R ₃ - C
Chloroforme				R - C
Tétrachlorure de C.	240	80	4,1	E ₃
Dichloro 1-2 Ethylène				R ₃ - C
Trichloréthylène				R - C
Perchloréthylène	190	50	4,1	E ₃
Chlorobenzène				R ₃ - C
O.Dichlorobenzène				R - C
Nitrobenzène				R - C
Acétate de méthyle				R - C
Acétate de Butyle				R - C

LIQUIDES	P ₁	P ₂	TEN	OBSERVATIONS
Acétate d'amylo				R - C
Sulfure de carbone	150	60	4,1	E ₃
Ether éthylique	130	50	4,1	E ₃
Dioxane				R ₃ - C
Diméthylformamide				R - C

Le polyester est la fibre ayant le plus de "sensibilité" vis-à-vis des agents de craquelures. Les pseudofissures sont obtenues très nombreuses dans tous les liquides, sauf la glycérine et le méta-crésol.

Ces pseudofissures initiales conduisent à des étranglements multiples. Cependant, le cyclohexanol et le glycol ne provoquent que le phénomène initial, l'étirage se faisant avec une seule striction (Photo n° 19).

De nombreux liquides tels que le benzène, l'acétone, les dérivés chlorés cristallisent le polyester. Ce phénomène a déjà été décrit par de nombreux auteurs. Ces liquides ont cependant tendance à donner un phénomène d'étranglements multiples très intense; mais les pseudofissures initiales sont extrêmement profondes et la fibre se rompt immédiatement.

Si nous examinons au microscope un point de rupture, nous observons que la zone des pseudofissures est extrêmement cristallisée, ce qui explique la grande fragilité. Nous sommes en présence de véritables fissures (Photo n°20).

Si la fibre est laissée quelques minutes immergée dans le même liquide, la cristallisation se produira uniformément, et la fibre pourra être alors étirée dans ce liquide sans qu'aucune fissure ne se forme. L'étirage se fera alors avec une striction col court. (Photo n° 21). La "peau" cristallisée ne s'étire pas, mais, gonflée par le liquide, elle ne se rompt pas. La charge P₂ sera très faible.

POLYAMIDE 610

Crin de 25/100 - d = 1,09 - B = 0,0037. Ce crin s'étire dans l'air avec striction col court (type B)

LIQUIDES	P ₁	P ₂	TEN	OBSERVATIONS	
Air	210	185	3,9	S	Striction col court.
Eau	220	180	3,6	SS	Quelques pseudofissures.
Mercure	220	180	3,6	S	
Alcool méthylique	220	170	3,6	SS	
Alcool éthylique	220	180	3,6	SS - F ₁	
Alcool propylique	220	185	3,6	SS - F ₁	
Alcool isopropylique	220	140	3,7	F ² - E ² ₁	
Alcool butylique	220	175	3,6	F ² - E ² ₁	
Alcool benzylique	220	175	3,7	SS	
Cyclohexanol (22°C)	220	140	3,7	F ³	Etirage par cols longs
Glycol éthylénique	220	170	3,7	SS - F ₁	
Glycérol	220	180	3,7	F ³	Etirage par cols longs.
Phénol (sol. saturée)	220	180	3,6	S ³ S	
Méta-crésol	180	180		S	Début de dissolution.
Acétone	185	120	3,5	E ³	
Méthyléthylcétone	160	90	3,5	E ³	
Acétophénone	195	110	3,5	E ³	
Formol (sol. à 30 %)	220	180	3,7	S ³ S - F ₂	
Aldéhyde benzoïque	210	125	3,6	E ³	
Acide formique (50 %)	220	190	3,6	S ³ S	
Acide acétique	220	170	3,6	SS	
Hexane	220	185	3,6	SS - F ₂	
Heptane	220	200	3,6	SS - F ₁	
Cyclohexane	220	200	3,6	SS	
Ether de pétrole	220	210	3,6	SS - F ₂	
Kérosène	220	190	3,6	SS	
Benzène	220	210	3,6	SS - F ₂	
Toluène	200	120	3,5	E ³	
Ethylbenzène	200	115	3,5	E ³	
Chlorure de méthylène	220	185	3,5	E ³	
Chloroforme	220	175	3,5	E ³	
Tétrachlorure de Carbone	220	150	3,5	E ²	
Dichloro 1-2 Ethylène	220	170	3,5	E ³	
Trichloréthylène	220	140	3,5	E ³	
Perchloréthylène	220	175	3,6	S ³ S - F ₂	
Chlorobenzène	200	100	3,5	E ³	
O. Dichlorobenzène	220	120	3,5	E ³	
Nitrobenzène	220	110	3,5	E ³	
Acétate de méthyle	220	200	3,6	E ¹	
Acétate de butyle	200	125	3,5	E ³	

LIQUIDES	P ₁	P ₂	TEN	OBSERVATIONS
Acétate d'amylo	200	115	3,5	E ₃
Sulfure de carbone	220	210	3,7	S ₃ S - F ₃
Ether éthylique	205	130	3,5	E ₃
Dioxane	200	115	3,6	E ₃
Diméthylformamide	200	80	3,7	E ₃

Pour le polyamide 610, le phénomène d'étranglements multiples est observé dans de nombreux liquides; mais il aura toujours moins d'intensité que pour le polyester.

CRIN POLYAMIDE 66

Crin de 25/100 - $d = 1,09$ - $B = 0,0017$. Ce crin s'étire avec des strictions à cols très longs, pratiquement d'une manière uniforme (Type A).

LIQUIDES	P ₁	P ₂	TEN	OBSERVATIONS
Air	170	150	3,5	Etirage par étranglements à cols longs.
Eau	190	150	2,8	Idem.
Mercure	190	180	2,8	Idem.
Alcool méthylique	190	160	2,8	F ₁
Alcool éthylique	190	160	2,8	F ₃ Profil finement ondulé.
Alcool propylique	190	160	3,0	F ₃ Idem.
Alcool isopropylique	190	140	2,8	F ₃ Idem.
Alcool butylique	190	175	3,0	F ₃ Idem.
alcool benzylique	190	160	2,9	F ₃
Cyclohexanol (22°C)	190	150	2,9	F ₁ Profil ondulé.
Glycol éthylénique	190	170	2,9	F ₃
Glycérol	190	165	2,8	F ₁ Profil finement ondulé.
				F ₃ Pseudofissures très courtes.
Phénol (sol.saturée)	190	150	3,0	Etirage par étranglements à cols longs.
Méta-crésol	190	160	3,0	Cols longs-début de dissolution.
Acétone	190	130	2,8	F ₃ Ondulation peu marquée.
Méthyléthylacétone	190	130	2,8	F ₃ Idem.
Acétophénone	190	140	2,9	F ₃ Profil finement dentelé.
Formol (sol.à 30 %)	190	175	2,9	F ₃ Pseudofissures très courtes.
Aldéhyde benzoïque	190	140	2,8	F ₃ Idem.
Acide formique (50 %)	190	175	3,0	F ₃ Etirage par étranglements à cols longs.
Acide acétique	190	165	2,9	F ₂
Hexane	190	180	2,8	S ₂ S
Heptane	190	180	2,8	SS
Cyclohexane	190	180	2,8	SS
Ether de pétrole	190	180	2,8	SS
Kérosène	190	175	2,8	SS
Benzène	190	160	3,0	F ₃ Pseudofissures courtes.
Toluène	190	160	3,0	F ₃ Idem.
Ethylbenzène	190	160	3,0	F ₃ Idem.
Chlorure de méthylène	190	130	2,9	F ₁ Profil très ondulé.
Chloroforme	190	140	2,9	F ₃ Idem.
Tétrachlorure de Carbone	190	180	2,9	F ₃ Pseudofissures courtes.
Dichloro 1-2 Ethylène	190	130	2,9	F ₁ Profil très ondulé.
Trichloréthylène	190	160	3,0	F ₂ Idem.
Perchloréthylène	190	180	2,8	Etirage par étranglements à cols longs.

LIQUIDES	P ₁	P ₂	TEN	OBSERVATIONS
Chlorobenzène	190	155	2,9	F Ondulation très fine.
O. Dichlorobenzène	190	160	2,9	F Idem.
Nitrobenzène	190	150	2,9	F Idem.
Acétate de méthyle	190	140	2,9	F Profil très ondulé.
Acétate de butyle	190	160	2,9	F Profil peu ondulé.
Acétate d'amyle	190	150	2,9	F Idem.
Sulfure de carbone	190	160	3,0	F Profil très ondulé.
Ether éthylique	190	160	3,0	F Idem.
Dioxane	190	150	3,0	F Profil finement ondulé.
Diméthylformamide	190	115	2,9	F Profil très ondulé.

Le polyamide 66 ne donne jamais à la température de 20° C les étranglements multiples.

Dans de nombreux liquides, des pseudofissures très courtes se forment, et, par étirage elles provoquent des irrégularités de diamètre, plus ou moins marquées suivant les liquides (Photo n°s 15 et 16).

Nous verrons ultérieurement que ce phénomène est lié au type d'étirage (type A). A basse température (inférieure à -10°), l'étirage étant avec strictions, les étranglements multiples sont observés dans les agents organiques.

CRIN POLYPROPYLENE

Crin de 45/10 - $d = 0,90$ - $B = 0,00065$. Ce crin s'étire avec striction col court dans l'air avec un effet lacunaire (Type C).

LIQUIDES	P ₁	P ₂	TEN	OBSERVATIONS
Air	300	280	4,4	Etirage avec striction col court. Effet lacunaire
Eau	280	250	3,8	S
Mercure	280	250	3,8	S
Alcool méthylique	300	225	3,9	E ₂
Alcool éthylique	300	220	3,9	E ₂
Alcool propylique	300	200	4,0	E ₃
Alcool isopropylique	300	200	4,0	E ₃
Alcool butylique	300	230	3,9	E ₂
Alcool benzylique	300	260	3,8	S ² S Aucune pseudofissure.
Cyclohexanol (22°C)	300	280	3,8	SS Idem.
Glycol éthylénique	300	280	3,8	SS Idem.
Glycérol	300	280	3,8	SS Idem.
Phénol (sol. saturée)	300	280	3,8	SS Idem.
Méta-crésol	300	280	3,8	SS Idem.
Acétone	300	220	4,0	E ₂ Etranglements multiples bien répartis.
Méthyléthylcétone	300	210	4,0	E ₂ Idem.
Acétophénone	300	220	4,0	E ₂
Formol (sol. à 30 %)	300	280	3,8	S ³ S Etranglements à cols longs
aldéhyde benzoïque	300	210	4,0	E ₃
Acide formique (50 %)	300	280	3,8	S ³ S
Acide acétique	300	230	3,9	E ₃
Hexane	300	270	3,8	S ³ S Etranglements à cols longs.
Heptane	300	260	3,8	SS Idem.
Cyclohexane	300	260	3,8	SS Idem.
Ether de pétrole	300	260	3,8	SS
Kérosène	300	280	3,8	SS
Benzène	300	260	3,8	SS
Toluène	300	260	3,8	SS
Ethylbenzène	300	270	3,8	SS
Chlorure de Méthylène	300	260	3,8	SS
Chloroforme	300	270	3,8	SS
Tétrachlorure de carbone	300	280	3,8	SS
Dichloro 1-2 éthylène	300	260	3,8	SS
Trichloréthylène	300	260	3,8	SS
Perchloréthylène	300	260	3,8	SS
Chlorobenzène	300	280	3,8	SS
O. Dichlorobenzène	300	280	3,8	SS
Nitrobenzène	300	210	4,0	E ₃ Etranglements multiples très nombreux.

LIQUIDES	P_1	P_2	TEN	OBSERVATIONS
Acétate de méthyle	300	200	4,0	E_1 Peu nombreux et mal répartis.
Acétate de butyle	300	270	3,8	SS
Acétate d'amylo	300	190	4,0	E_3
Sulfure de carbone				Plastification rapide.
Ether éthylique	300	280	3,8	SS Etranglements à cols longs.
Dioxane	300	180	4,0	E_3
Diméthylformamide	300	230	3,9	$F_2^3 - E_2$

Le polypropylène se rapproche du 610 par son comportement. Cependant, les agents de formation de craquelures pour cette fibre sont peu nombreux et la transformation des fissures en étranglements se fait souvent avec un retard pendant lequel l'étirage a lieu avec striction simple.

A324 - Relations entre la courbe charge/allongement et les phénomènes de craquelures.

La forme des courbes charge/allongement traduit très nettement le type d'étirage. (Tableaux n°s 6 a et 6 b).

a) Les pseudofissures initiales qui se forment par étirage dans les agents de craquelures, prennent naissance pendant l'augmentation de charge $0 - P_1$.

b) S'il n'y a pas de pseudofissures, ou si ces pseudofissures ne conduisent pas à des étranglements multiples, la chute de tension $P_1 - P_2$ sera faible. C'est le cas du glycérol avec le 610, du cyclohexanol avec le TG. L'étirage de la fibre se fera comme dans l'air, avec une striction à col court ou plusieurs étranglements à cols longs. La charge restera constante jusqu'au TEN avec la même valeur que par étirage dans l'air.

c) Si les pseudofissures entourent la fibre, s'approfondissent et conduisent à des étranglements, on observe pendant cette période une importante chute de tension $P_1 - P_2$. Puis chaque étranglement provoque un étirage localisé, la charge augmente légèrement jusqu'au taux d'étirage naturel. Le TEN atteint, la charge s'accroît rapidement jusqu'au point de rupture.

d) Si le liquide organique est un excellent agent de craquelures, P_1 n'atteint pas la valeur correspondant à l'étirage dans l'air; le phénomène

d'étranglements multiples se produisant très vite. C'est souvent le cas du polyester TG. Par contre, dans le cas du polypropylène, la fibre s'étire avec striction pendant quelques secondes, puis les pseudofissures conduisent à des étranglements multiples et la charge diminue rapidement jusqu'à P_2 .

A35 - FACTEURS INFLUENCANT LES PHENOMENES DE CRAQUELURES

A351 - Influence de La température

La température joue un rôle prépondérant dans le phénomène d'étranglements multiples. Celui-ci diminue d'intensité au fur et à mesure que la température du bain d'étirage s'élève, pour disparaître complètement entre 50 à 70°C.

Les courbes charge/allongement tracées pour cette étude, montrent également que la chute $P_1 - P_2$ diminue avec la température: lorsque le phénomène ne se produit plus, la forme de la courbe est du type A, correspondant à l'étirage uniforme (Tableau n° 7).

Au contraire, les basses températures tendent à intensifier le phénomène (Nous sommes cependant limités par la fragilité des fibres qui provoque la rupture instantanée dès le début de l'extension).

C'est ainsi que l'alcool éthylique devient un excellent agent de craquelures pour le polyamide 610 à - 10°C. Les pseudofissures observées sur le polyamide 66 à la température ordinaire conduisent vers - 15°C à des étranglements multiples. Il est à souligner qu'à cette température, l'étirage dans l'air du 66 se réalise avec une striction (Type B).

La chute de tension $P_1 - P_2$ traduit également l'intensification du phénomène :

Dans l'alcool éthylique, à 20°C, l'étirage d'un crin 610 se fait seulement avec "striction" :

$$P_1 = 220 \text{ gr} \quad P_2 = 180 \text{ gr} \quad P_1 - P_2 = 40 \text{ gr.}$$

A - 10°C, de très nombreux étranglements prennent naissance :

$$P_1 = 290 \text{ gr} \quad P_2 = 185 \text{ gr} \quad P_1 - P_2 = 105 \text{ gr.}$$

... ..

111 - La détermination des limites de la zone de stabilité

Les limites des zones de stabilité sont déterminées par les conditions : (1) $\beta = 0$, $\beta = 1$, $\beta = 2$ et les conditions de stabilité de la zone de stabilité.

Les limites des zones de stabilité sont déterminées par les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité.

112 - La détermination des limites de la zone de stabilité

Les limites des zones de stabilité sont déterminées par les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité.

Les limites des zones de stabilité sont déterminées par les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité.

Les limites des zones de stabilité sont déterminées par les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité.

Les limites des zones de stabilité sont déterminées par les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité.

113 - La détermination des limites de la zone de stabilité

Les limites des zones de stabilité sont déterminées par les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité.

Les limites des zones de stabilité sont déterminées par les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité, les conditions de stabilité de la zone de stabilité.

A34 - RECHERCHE DES INTERACTIONS LIQUIDE-POLYMERE RELATIVES AUX PHENOMENES

Il n'y a pas de relation entre le phénomène de craquelures et les liquides de même fonction chimique.

Chaque liquide peut être un agent de craquelures pour telle ou telle fibre : nous pouvons donc admettre que les facteurs physiques responsables de ces phénomènes, sont des facteurs propres au liquide et au polymère considérés.

Cependant, nous pouvons déjà remarquer que les agents ayant une forte tension superficielle (supérieure à 40 dynes/cm), et un angle de mouillage avec la fibre élevé, ne donnent pas de pseudofissures, ou, si celles-ci se produisent, elles ne conduisent pas à des étranglements multiples. C'est le cas de l'eau, du glycol, de l'alcool benzylique, du glycérol, du phénol, du formol, de l'acide formique, du cyclohexanol.

Il semble que pour le polyamide 66, les liquides ayant un fort moment dipolaire sont d'excellents agents de craquelures. Mais il existe des exceptions : le benzène, le tétrachlorure de carbone.

Si nous considérons l'action plastifiante de ces liquides, nous remarquons qu'elle semble agir différemment avec le polyester et les autres fibres. En effet, les gonflants du polyester tendent à donner des phénomènes très intenses. Pour les autres fibres, si l'action gonflante est trop forte, (méta-crésol pour les polyamides 66 et 610, dérivés benzéniques pour le polypropylène, temps de contact fibre-liquide trop long, etc...) les phénomènes disparaissent.

—oOo—

.../...

A4 - CONCLUSIONS

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit le phénomène d'étranglements multiples observés pendant l'étirage des fibres en polymère synthétique dans certains liquides organiques.

Nous avons remarqué que ce phénomène, dans sa forme et son comportement, est peu différent suivant les polymères étudiés; il dépend surtout de la température et des caractéristiques physiques du liquide organique.

Lorsque le phénomène d'étranglements multiples se produit, les courbes charge/allongement montrent une chute rapide de la tension d'étirage; cette chute est d'autant plus importante que le phénomène est plus intense.

Le phénomène d'étranglements multiples peut être divisé en trois périodes distinctes :

- Création de pseudofissures entourant la fibre,
- Chaque pseudofissure initiale conduit à un étranglement,
- Tous les étranglements se propagent simultanément.

Si le liquide a une forte tension superficielle ou si l'étirage est réalisé dans la vapeur des agents organiques, les deux dernières périodes ne se produiront pas et l'étirage se fera par une seule striction.

L'élévation de la température du bain d'étirage, ou l'action des liquides gonflants, tendent à inhiber le phénomène.

A ce stade de notre étude, nous pouvons considérer que l'absorption calorifique par le liquide doit être un facteur important lors de la création des étranglements multiples.

En effet, nous savons que si la striction normale se forme et se propage au cours de l'étirage à froid dans l'air, c'est grâce à l'élévation de température à l'épaule de la striction, qui, par une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires, favorise préférentiellement l'étirage de cette région.

Si l'étranglement est brusquement refroidi, par l'apport d'une goutte d'eau, par exemple, il arrêtera de se propager et un autre étranglement prendra naissance à un point faible du fil sous tension.

Dans le cas de l'étirage dans un liquide organique, nous présumons que lorsqu'un étranglement tendra à se produire, (pseudofissure) la chaleur dégagée sera immédiatement absorbée par le liquide entourant la fibre et une autre pseudofissure se produira au point le plus faible. Une multitude de pseudofissures se formeront ainsi pendant l'augmentation de charge $O - P_1$. A ce stade les étranglements se forment, la tension diminue et aucune autre pseudofissure ne se reformera. Aucun autre étranglement ne se propagera préférentiellement aux autres car là encore, la chaleur d'étirage sera absorbée par le liquide. Chaque étranglement ne se propagera que si la région proche de son épaule est le point présentant la structure la plus faible de l'échantillon sous tension. Cette région étant étirée, ce sera à un autre étranglement de se propager. Le résultat visible sera un étirage simultané par tous les étranglements. D'ailleurs, contrairement à l'étirage par striction, l'étirage par étranglements multiples ne se réalise pas à charge constante, mais celle-ci augmente progressivement jusqu'au taux d'étirage naturel.

En dehors de ces considérations thermiques, nous devons également envisager que le liquide joue un autre rôle dans la morphologie du phénomène. En effet, l'absorption calorifique n'explique pas pourquoi la charge d'étirage diminue pendant la formation des étranglements. Nous supposons qu'à l'épaule de l'étranglement se produit une pénétration du liquide qui doit augmenter notablement la mobilité des chaînes moléculaires et, ainsi, faciliter l'orientation.

C'est cette dernière hypothèse que nous tâcherons de vérifier dans la suite de notre travail par l'étude de la pénétration des colorants au cours de ce mode d'étirage.

B - PENETRATION DES COLORANTS

L'étude de la pénétration des colorants semblait intéressante car nous pouvions en espérer un moyen de visualiser et de suivre la pénétration du liquide organique à l'intérieur des fibres. Cette pénétration est susceptible de nous apporter quelques éclaircissements sur le mécanisme d'action du solvant pendant l'étirage. Ceci n'étant valable bien entendu, que s'il n'y a aucune affinité entre le colorant et les polymères étudiés.

B1 - MODE DE PENETRATION DU COLORANT

B11 - LE BREVET DE LA SOCIETE DU PONT DE NEMOURS N° 1236688

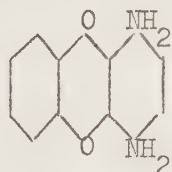
"Lorsqu'une fibre en polymère synthétique est étirée dans un bain de craquelures contenant un colorant quelconque dissout, celui-ci pénètre jusqu'au coeur de la fibre au cours de l'étirage. La fibre complètement étirée présente une répartition dans le sens axial non uniforme, suivant des fluctuations de courtes longueurs réparties au hasard à fréquence élevée le long du filament".

Nous nous sommes rapidement aperçu que ce mode de pénétration avait lieu lorsque l'étirage était réalisé "à la continue" alors que l'étirage discontinu conduit à une pénétration du colorant uniforme le long du filament. Aussi, les deux modes d'étirage seront étudiés pour connaître le mode de pénétration du colorant.

B12 - FIBRES - COLORANT - AGENTS ORGANIQUES UTILISES

Nous avons également observé que le mode de pénétration était différent pour le polyamide 66 et pour les autres fibres. Nous avons donc étudié simultanément le polyamide 66, (étirage à pseudofissures multiples sans étranglement), et le polypropylène (étirage par étranglements multiples).

Nous avons choisi comme colorant, un colorant "dispersé" appartenant au groupe "anthraquinone" : le rose acétoquinone Lumière RLZ.



PM : 239 gr.

Ce dernier a une très faible affinité pour les fibres synthétiques à la température ordinaire. Il est exempt de produit de coupage et présente une pureté élevée. D'autre part, sa couleur est d'une observation aisée au microscope.

Nous avons également choisi comme agent de craquelures un liquide ayant une bonne action "craquelante" vis-à-vis des deux polymères : l'ACETONE.

B13 - PENETRATION DU COLORANT AU COURS DE L'ETIRAGE DISCONTINU

B 131 - Polypropylène

Le mode de pénétration du colorant, que nous allons décrire pour le polypropylène, est, bien entendu, le même pour toutes les fibres s'étirant dans un liquide organique avec des étranglements multiples (polyamide 610 - polyester TG).

Lorsque le liquide n'a aucune action "craquelante", (l'eau par exemple), la fibre, par étirage dans ce milieu contenant le colorant, reste parfaitement incolore.

Lorsque le liquide a une action "craquelante", le colorant pénètre au cours de l'étirage, et le fil étiré complètement est TEINT UNIFORMEMENT et jusqu'au coeur.

Afin de connaître le processus de pénétration du colorant et par là même, celui du liquide, nous avons réalisé les expériences suivantes :

a) Nous étirons plusieurs échantillons A - B - C et D au taux d'étirage respectif de : 5 % - 10 % - 20 % et 60 %, dans un bain d'acétone contenant 1 % de colorant (Tableau n° 9) Les échantillons étirés sont lavés à l'acétone pure, séchés et observés au microscope :

Echantillon A - Le colorant a pénétré au niveau de chaque pseudofissure, mais superficiellement comme le montrent les coupes.

Echantillon B - Le colorant a pénétré plus profondément par les pseudofissures, mais pas encore jusqu'au coeur.

Echantillon C - Les épaules des étranglements, formées à partir des pseudofissures, sont teintées, et les coupes au niveau de ces étranglements montrent que le colorant a pénétré au coeur de la fibre.

Echantillon D - Les parties de la fibre qui sont étirées sont teintées, ainsi que les épaules des étranglements qui les limitent. La coloration de ces parties étirées paraît pratiquement uniforme à l'oeil; cependant, au microscope, l'unisson se révèle moins parfait.

b) Nous préparons plusieurs échantillons A (5 %) - B (10 %) - C (20 %) et D (60 %), comme précédemment, mais par étirage dans de l'acétone ne contenant pas de colorant. Ces échantillons, immédiatement après leur étirage, sont immergés dans le bain d'acétone contenant le colorant. Après quelques secondes d'immersion, ils sont lavés, séchés et observés au microscope (Tableau n° 9).

Echantillon A - Le colorant du 2ème bain a pénétré à chaque pseudo-fissure.

Echantillon B - Le colorant a pénétré à chaque col.

Echantillon C - Le colorant ne pénètre toujours qu'aux épaules des étranglements.

Echantillon D - Les parties de la fibre étirées et non étirées ne sont absolument pas teintées, seules les épaules des étranglements sont fortement colorées.

c) Nous refaisons l'expérience précédente, mais entre l'étirage dans l'acétone et l'immersion dans le bain contenant le colorant, nous séchons sous vide les échantillons : au microscope nous n'observons aucun point de pénétration de la teinture sur les quatre échantillons.

De ces trois expériences, nous pouvons conclure que la pénétration du colorant, et par là même celle du liquide, se fait en profondeur pendant la chute de tension $P_1 - P_2$, et dans le sens longitudinal pendant l'étirage jusqu'au TEN par les épaules des étranglements; la charge P_2 n'augmentant que très légèrement pendant cette période.

C'est la pénétration du liquide de craquelures qui est certainement responsable de la forte chute de tension $P_1 - P_2$. Nous pouvons déjà envisager que le liquide joue le rôle de "lubrifiant moléculaire" pendant l'étirage. Par des expériences et des observations ultérieures nous chercherons à interpréter ce fait.

B132 - Polyamide 66

Le polyamide 66 (comme le 6), se teint également par étirage dans le bain de craquelures contenant le colorant. Mais contrairement aux autres fibres, le colorant pénètre de façon uniforme dès le début de l'étirage, grâce aux innombrables pseudofissures initiales.

Au cours de l'étirage, seule variera la pénétration diamétrale du colorant qui n'ira d'ailleurs jamais jusqu'au coeur. Lors de l'étude de l'influence de l'orientation du polymère sur le phénomène, nous verrons que cette pénétration atteint son maximum dès 100 % d'étirage.

.../...

B14 - PENETRATION DU COLORANT AU COURS DE L'ETIRAGE CONTINU

Nous venons de voir que par étirage discontinu, la fibre étirée complètement est teinte pratiquement uniformément.

Mais le brevet de la Société Du Pont de Nemours, relatif à ce mode de teinture, indique que le colorant pénètre de façon non homogène sur toute la longueur du filament qui, à l'état étiré, présente des anneaux de concentration élevés en colorant.

C'est en effet ce qui est observé lorsque l'étirage est réalisé en continu, entre un rouleau délivreur et un rouleau étireur, pour les fibres comme le polyamide 610, le polyester TG et le polypropylène.

Si nous répétons les expériences précédentes, nous nous apercevons que le phénomène initial de pseudofissures est toujours le même, mais ces pseudofissures ne conduisent jamais à des étranglements multiples. L'étirage se produira généralement par quelques strictions identiques à celles formées par étirage dans l'air.

Nous discuterons plus tard les raisons d'un tel type d'étirage ; indiquons pour l'instant que seules les pseudofissures initiales permettent la pénétration du colorant, ce qui explique ces anneaux colorés.

Dans le cas du polyamide 66, les pseudofissures initiales étant très nombreuses, la pénétration du colorant est identique à celle obtenue par étirage discontinu, c'est-à-dire uniforme et profonde.

—oOo—

.../...

B2 - QUANTITE DE COLORANT FIXE SUR LES FIBRES

B21 - METHODE DE DOSAGE

Le dosage de la rétention du colorant par les fibres ne pouvant être fait avec précision que par dosage colorimétrique, il a été nécessaire de mettre au point une méthode générale de désorption; l'extraction par l'alcool éthylique ou le chlorobenzène s'avérant longue et incomplète, dans le cas des crins teints profondément.

Un échantillon de poids connu (≈ 200 mg.) est dissout vers 150° C dans 50 cc de glycol éthylique. Après dissolution complète, le polymère est reprecipité par refroidissement lent. Dans une ampoule à décanter, nous ajoutons 50 cc d'eau et 100 cc de tétrachlorure d'acéthylène. Dans ce dernier, le colorant est relargué, tandis que le polymère reste en suspension dans la phase aqueuse.

Le dosage du colorant est effectué par photolorimétrie à l'aide de l'appareil Toussaint-prolabo.(14) La courbe d'étalonnage du colorant est établie avec les mêmes conditions opératoires. La longueur d'onde utilisée est celle qui correspond à la bande d'absorption la plus importante du colorant : 515 m.microns.

La précision de ce mode de dosage est satisfaisante : on peut l'estimer expérimentalement à $\pm 0,5 \%$

B22 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU COLORANT

Cinq bains de concentrations différentes en colorant dans l'acétone ont été préparés :

0,5 g/l - 1 g/l - 2,5 g/l - 3,75 g/l - 5 g/l.

La saturation en colorant de l'acétone étant obtenue avec 5 g/l à 20° C.

Pour cette étude, nous avons également employé le polyamide 66 et le polypropylène.

.../...

B221 - Dosages témoins

L'échantillon est mis à bouillir dans le bain de craquelures contenant 5 g/l de colorant. Puis il est rincé avec de l'acétone à 0°C pour éliminer le colorant non fixé (15). Après séchage, la teinture est extraite par l'alcool éthylique bouillant; la "montée" du colorant étant très faible cette méthode reste satisfaisante.

Le tableau ci-dessous indique la quantité de teinture fixée par gramme de fibre en fonction des divers échantillons.

	POLYAMIDE 66	POLYPROPYLENE
Crin non étiré	0,5 mg/g	0,1 mg/g
Crin étiré	0,3 mg/g	0,1 mg/g

Un autre dosage témoin consiste à agiter l'échantillon 150 secondes dans le bain de teinture à 20°C. Ce temps correspond au temps de passage du crin dans le bac de teinture lorsque l'étirage a lieu à la plus faible vitesse (40 cm/mm). Pour cet essai, la "montée" de colorant étant inférieure à 0,1 mg/g, il est impossible de la doser avec précision.

Ces essais-témoins montrent que l'affinité du colorant vis-à-vis des deux polymères est pratiquement nulle.

B222 - Résultats

Afin d'étudier parallèlement les deux types d'étirage, nous utilisons le banc d'étirage continu et continu-discontinu. Dans les deux modes d'étirage, le rouleau étireur tourne à la même vitesse de 1,5 m/s; la température et l'humidité relative sont de 20°C et 65 %.

Les résultats sont traduits par les courbes du tableau n° 10.

La quantité de colorant qui pénètre dans la fibre est proportionnelle à la concentration en colorant du bain de craquelures. Ce résultat avait déjà été observé par Courmont lors de l'étude de la teinture des fibres de polyester par les colorants dispersés (16).

Pour le polyamide 66, le mode d'étirage n'a pas d'influence sur la morphologie du phénomène et ainsi sur la quantité de colorant fixé. Mais, pour le polypropylène qui s'étire avec étranglements multiples, l'étirage discontinu laisse pénétrer 3 à 4 fois plus de colorant que l'étirage continu.

Comparativement à la très faible affinité du colorant, les quantités fixées sont très importantes pour les deux polymères. C'est ainsi qu'à partir d'une solution à 5 g/l, par étirage discontinu, il pénètre plus de 1 % de colorant dans le polyamide 66 et près de 0,8 % dans le polypropylène.

B23 - INFLUENCE DU TEMPS DE PASSAGE DANS LE BAIN

B231 - Généralités

Nous savons que par cette méthode de teinture, nous pouvons faire pénétrer des colorants n'ayant aucune affinité pour le polymère. Il semblerait donc que le colorant pénètre à l'intérieur de la fibre par entraînement dans les pseudofissures avec l'agent de craquelures; celui-ci jouant le rôle de "véhiculeur" et s'évaporant après l'étirage. Si cette hypothèse est exacte, il doit pénétrer environ 200cc d'acétone dans 100 g de matière lorsqu'une solution à 5 g/l dépose 1 % de colorant. Ce chiffre semble invraisemblable d'autant plus qu'aucune augmentation de poids de la fibre après étirage, ne vérifie cette supposition.

Il y a donc lieu d'envisager une "montée" de colorant par diffusion à partir du liquide présent dans la fibre au cours de l'étirage. Celui-ci sera rejeté à l'extérieur pendant l'orientation des chaînes macromoléculaires. Cette dernière hypothèse se vérifie par l'étude de l'influence du temps de contact entre la fibre et le bain et par dosage de la variation de concentration en colorant, après passage d'une certaine quantité de matière.

Afin de mesurer la variation de concentration du bain au cours de l'étirage, il faut nécessairement que l'évaporation de l'agent de craquelures soit négligeable. Nous avons choisi un liquide peu volatil : le diméthyl sulfoxyde qui donne vis-à-vis du polyamide 66 le même phénomène de craquelures que l'acétone.

Nous avons préféré le Nylon 66 aux autres polymères car les ruptures par étirage sont peu nombreuses même aux grandes vitesses d'étirage.

Le temps de passage dans le bain de craquelures est déterminé par la longueur du bac d'étirage et la vitesse du rouleau étireur.

B232 - Mode opératoire

Le polyamide est étiré à la continue dans une solution de diméthyl sulfoxyde contenant 5 g/l de colorant. Pour chaque mesure nous faisons passer environ 30 g de fil dans 200cc de solution. Après passage, la quantité de liquide entraîné est déterminée avec précision par pesée de la solution restante dans le bac d'étirage. Cette quantité est le résultat de deux "entraînements" :

- "Entraînement mécanique" dû à la tension superficielle du liquide. Ce volume entraîné est fonction de la vitesse d'étirage seule et doit être déterminé par une mesure préalable.

- "Entraînement réel" dû au processus même de l'étirage, le liquide se trouvant bloqué à l'intérieur de la fibre. Seule cette dernière mesure intéresse la fixation du colorant, car le premier entraînement est lavé par passage dans l'eau à la sortie du rouleau étireur.

Nous avons fait varier le temps de passage dans le bain de 0,8 à 150 secondes. Après un essai, la concentration du bain est redéterminée par photocolorimétrie, ainsi que la quantité totale de colorant fixé sur la fibre.

B233 - Résultats

Sur le tableau n° 2, est indiquée la quantité totale de colorant fixé en fonction du temps de contact.

Sur le même graphique, portons la quantité de colorant contenu dans le volume de liquide organique entraîné à l'intérieur de la fibre; cette quantité est pratiquement constante quel que soit le temps de contact.

La courbe traduisant la "cinétique de teinture" est semblable aux courbes asymptotiques normales de "montée" des colorants. Cependant, l'asymptote est atteinte très rapidement : environ 50 secondes. L'origine de cette courbe correspond à la quantité de colorant entraînée à l'intérieur de la fibre par l'agent organique.

La fixation du colorant dans la fibre doit correspondre à une diminution de concentration du bain : c'est bien ce que l'on observe. Toutefois, pour les temps de contact faibles, les variations de concentrations sont peu importantes et les mesures imprécises.

A partir de la diminution de concentration, nous pouvons tracer la courbe correspondant à la quantité de colorant diffusé dans 1 gramme de fibre. (Tableau n° 2). Si, à cette quantité, est ajouté le colorant entraîné par l'agent de craquelures, nous obtenons sensiblement la courbe représentant la cinétique de teinture.

B3 - CONCLUSIONS

L'étude du mode de pénétration des colorants nous a montré, que la chute de tension $F_1 - P_2$ des courbes charges/allongement, observée lors de l'étirage des fibres dans un agent de craquelures, est en rapport avec la pénétration du liquide à l'intérieur même de la fibre.

Le colorant dissout dans le liquide organique, pénètre dans la fibre en même temps que lui. Après étirage, la quantité de colorant fixé est due à la somme de deux facteurs.

a) Pendant le processus même de l'étirage, du liquide de craquelures reste à l'intérieur de la fibre. S'évaporant, ce liquide dépose son colorant. La quantité de colorant ainsi fixée est indépendante du temps de contact liquide-polymère.

b) Une "montée" de colorant suivant un processus normal se produit au cours de l'étirage. Cette "montée" dépend directement du temps de passage dans le bain. Toutefois, elle est très rapide puisqu'elle atteint son maximum vers 50 secondes. La quantité de colorant ainsi fixée représente environ les 9/10 de la quantité totale.

Le taux global de colorant fixé est très important: avec une solution d'agent de craquelures contenant 5 g/l de colorant il peut atteindre 1 %; alors qu'une teinture faite suivant les conditions habituelles (1 heure à 100°C) ne dépasse pas 0,05 %.

Si nous avons observé que la chute de tension qui se produit à l'instant où les étranglements se forment est en rapport avec la pénétration radiale du liquide, nous ne savons pas pourquoi le liquide pénètre dans la fibre et nous devons en chercher la raison.

Nous savons qu'au niveau de l'étranglement, la matière subit un changement de structure : en effet, les chaînes moléculaires se déplient dans la microfibrille et celle-ci, de même, tend à se placer parallèlement à l'axe. Cette modification se fait avec "dislocation" de la structure et probablement dans la phase transitoire avec augmentation de volume car la matière se trouve alors dans un état moins ordonné. Autrement dit, il y aurait dans la zone en cours d'étirage, apparition temporaire de "trous" ou encore dilatation des micro-vides préexistants. Lorsqu'on opère dans un liquide dont la tension superficielle n'est pas trop élevée, celui-ci sera donc "aspiré" à l'intérieur de ces trous. Si, à cet instant, l'échantillon est trempé dans une solution organique contenant un colorant, ce dernier diffuse de la solution organique-colorant, vers le liquide organique pur présent dans la zone transitoire. Si au contraire, la fibre est séchée soigneusement, les trous, après évaporation du liquide organique, se remplissent d'air et le colorant ne pourra plus pénétrer comme précédemment.

Le phénomène est expliqué totalement si l'on admet que dans la zone étirée la structure ne présente plus de trous suffisants pour contenir le liquide organique. Celui-ci est alors rejeté hors de la fibre qui conserve cependant le colorant adsorbé.

Les pseudofissures et l'épaule de l'étranglement seraient donc des zones de dislocation de structure, de densité moins élevée. Nous chercherons ultérieurement à prouver cette hypothèse par une étude plus intime de la morphologie des phénomènes.



C - MORPHOLOGIE DES PHENOMENES

C1 - LE PHENOMENE INITIAL DE PSEUDOFISSURES

C11 - FORMATION DES PSEUDOFISSURES AVEC LA CONTRAINTE

Presque dès le début de l'étirage dans un bain de craquelures, les fibres se couvrent de pseudofissures transversales. C'est le phénomène initial qui conduira par la suite aux étranglements multiples.

Le nombre de ces pseudofissures augmente au fur et à mesure que la contrainte croît jusqu'à la valeur de la tension d'étirage.

Ces pseudofissures ne dépendent dans leur forme et leur intensité, que de la nature du polymère. C'est ainsi que les pseudofissures observées sur du polyamide 66 sous forme de crins, de plaques ou de films, sont toujours nombreuses, fines et courtes; pour les mêmes formes en polyester TG, elles sont longues et épaisses. Le nombre de pseudofissures varie suivant la nature de l'agent organique.

Les pseudofissures se produisent toujours perpendiculairement à la contrainte. Par étirage, elles sont normales à l'axe de la fibre : par torsion d'un crin, elles sont en hélice autour du crin; par pliage d'une plaque elles sont normales aux lignes de forces (Tableau n° 12 - Photo n° 22).

C12 - ETIRAGE DANS LA VAPEUR DES AGENTS ORGANIQUES

Les pseudofissures se forment également si la fibre est soumise à une contrainte dans la vapeur des liquides de craquelures. Ces pseudofissures ne conduisent pas à des étranglements; l'étirage se faisant avec une striction unique (Tableau n° 5 - Photo n° 19). Dans la vapeur de dioxane par exemple, nous observions ce phénomène sur des crins TG ou 610 avec autant d'intensité que par étirage dans le liquide; pourtant, la tension de vapeur est au maximum de 30 mm de Hg, ce qui correspond à peine à une teneur en dioxane de 4 %. Ces pseudofissures sont également observées sur du polyester TG par étirage dans la vapeur des agents organiques, qui normalement le cristallisent par contact à l'état liquide.

C 13 - MORPHOLOGIE DES PSEUDOFISSURES

Nous avons utilisé pour cette étude du crin de 1 mm de diamètre en polyester TG non étiré, afin de faciliter les coupes et les observations microscopiques.

Ce crin est étiré dans l'alcool éthylique. Ce liquide est un excellent agent de craquelures, il ne cristallise pas le TG, et les pseudofissures initiales sont nombreuses.

Observons au microscope optique des coupes longitudinales passant par l'axe du crin. Ces coupes ont une épaisseur voisine de 5 microns. En lumière transmise, de nombreuses raies parallèles apparaissent en sombre. Elles sont fines, perpendiculaires à l'axe de la fibre et tendent à atteindre cet axe au fur et à mesure que le taux d'étirage augmente (Photo n° 23).

Observons maintenant une coupe transversale de faible épaisseur : nous voyons qu'une raie sombre est le résultat d'une multitude de très petites lignes opaques. Ces petites lignes partent de l'extérieur de la fibre et tendent à se propager jusqu'au coeur. Elles sont sensiblement radiales et forment un véritable réseau.

Les coupes longitudinales des polyamides 66 et 610 et de polypropylène montrent un phénomène identique à celui observé pour le polyester (Photo n° 25). Mais, les coupes transversales laissent apparaître un réseau de petites lignes radiales moins intenses et moins visibles au microscope optique. Elles apparaissent d'ailleurs en clair sur fond sombre (Photo n° 26). Il semble bien que ces dernières observations soient les plus exactes: en effet, dans le cas du polyester, l'excellent contraste n'apparaît que sous la contrainte de la lame de rasoir, lors de la coupe. Ceci doit être dû à la faible plasticité du polyester et à la nouvelle structure obtenue par le liquide organique dans la zone de la pseudofissure. Celle-ci conduira sous une nouvelle contrainte à un phénomène réel de fissuration sans la présence du liquide.

Si les coupes transversales sont observées en lumière polarisée, une orientation moléculaire radiale est révélée par la présence de la croix de Malte. (Photo n° 26 b). L'orientation moléculaire n'est pas homogène dans toute la section et les petites lignes radiales observées précédemment en sont la conséquence, comme le montrent les observations obtenues en faisant subir une rotation de la coupe entre nicols croisés.

Les pseudofissures ne correspondent pas à des fissures ou à des lacunes internes, ce sont des zones où il se produit un brutal changement de structure. C'est en effet ce qui sera vérifié par les rayons X et la microscopie électronique.

C 14 - INFLUENCE DE L'ORIENTATION DU POLYMERE

Nous avons remarqué que le phénomène de pseudofissures ne se produit pas sur une fibre étirée, c'est-à-dire lorsque l'orientation moléculaire est maximum. Il est donc intéressant d'étudier l'influence de l'orientation sur la création des pseudofissures.

a) Nous préparons des échantillons de polyamide 66 et de polypropylène d'orientation différente. Cette orientation, homogène le long du filament, est obtenue par étirage incomplet dans l'eau bouillante. En effet, à 100°C ces fibres s'étirent sans striction, d'une manière uniforme (type A). Ces échantillons, après conditionnement à 20° et 65 % d'humidité relative, sont étirés complètement dans un bon agent de craquelures : l'acétone par exemple. Dès que la fibre possède initialement une orientation, le phénomène de pseudofissures et d'étranglements multiples diminue d'intensité. Bien que l'orientation critique qui inhibe tout phénomène soit difficile à déterminer, il est certain que lorsque la fibre a été orientée par un étirage préalable de 100 %, le phénomène de pseudofissures ne se produit plus par extension.

b) Une autre expérience confirme quantitativement ce résultat : des échantillons de polyamide 66 sont étirés à divers taux d'étirage dans un bain de craquelures et de teinture. Rappelons que le Nylon 66 s'étire de manière uniforme dès la température ordinaire et, dans un bain de craquelures, il donne seulement de multiples pseudofissures.

L'étirage est fait à la "continue-discontinue" à 1,5 m/s dans un bain d'acétone contenant 5 g/l de colorant "rose acétoquinone". Les échantillons préparés à divers taux d'étirage sont séchés et la rétention de colorant est déterminée photo-colorimétriquement.

Traçons la courbe traduisant cette rétention en fonction du taux d'étirage. (Tableau n° 13). C'est une courbe asymptotique. La quantité maximum de colorant fixé est atteinte dès 80 % d'étirage. L'étirage restant pour obtenir le taux naturel ne provoque aucune augmentation de la rétention des colorants.

Ce résultat n'est bien entendu pas valable pour les fibres qui s'étirent avec des étranglements multiples (étirage discontinu). La quantité de colorant qui pénètre est directement proportionnelle au taux d'étirage (Polypropylène et polyamide 610 par exemple - Tableau n° 13).

c) En étudiant l'influence de l'orientation moléculaire sur la formation des pseudofissures, nous avons toujours fait subir à la fibre un étirage, c'est-à-dire que la contrainte était dans le même sens que l'orientation. Si la contrainte est perpendiculaire à cette orientation, le phénomène des pseudofissures doit se produire normalement : c'est en effet ce que l'on observe en utilisant du film 66 ou polyester, orienté par étirage dans le sens de la longueur. La contrainte produite par pliage, ou par extension dans le sens de la largeur, crée dans un milieu de craquelures de très nombreuses pseudofissures. L'orientation initiale perpendiculaire à la contrainte n'inhibe pas le phénomène de pseudofissures et d'étranglements multiples.

Une autre vérification peut être faite en utilisant du crin étiré de fort diamètre. Ce crin est soumis à une compression entre les mâchoires d'une pince, dans un agent de craquelures. Des pseudofissures parallèles à l'axe de la fibre prennent naissance. Cependant, elles ne sont pas très nombreuses.

En conclusion, le phénomène de pseudofissures ne peut se produire que s'il n'existe pas ou peu d'orientation moléculaire préférentielle dans le sens de la contrainte.

C2 - LE PHENOMENE DE FISSURATION SOUS CONTRAINTE

C21 - BIBLIOGRAPHIE

Toutes les observations que nous venons de formuler à propos du phénomène de pseudofissures, nous amènent à voir une analogie avec un phénomène déjà décrit de nombreuses fois dans la littérature : le phénomène de fissuration sous contrainte ou "stress-cracking".

Lorsqu'un échantillon de polymétacrylate ou de polyéthylène est immergé sous contrainte dans certains liquides organiques et quelques savons métalliques, il se produit rapidement une intense fissuration qui peut provoquer la rupture de l'échantillon.

Le stress-cracking a surtout été étudié sur le polyéthylène où il était un défaut important.

DE COSTE (17), a donné la liste des liquides actifs pouvant donner ce phénomène. Ces liquides sont de deux types :

- Solutions aqueuses d'agents tensio-actifs : sels métalliques organiques, soude, potasse, fluides silicones, huiles minérales et organiques.

- Solvants organiques comme les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les alcools, les acides, les cétones, les esters, les dérivés halogénés, etc...

Ne sont pas actifs : l'eau, les sucres, les sels minéraux neutres ou acides, les protéines hydrolysées, les poly-alcools.

Pour déterminer la résistance au phénomène de fissuration sous contrainte, des tests normalisés sont employés (18).

Le poids moléculaire et la distribution pondérale ont une grande importance sur l'intensité du phénomène. Pour des polymères de poids moléculaire élevé, le stress-cracking peut ne plus se produire (17 - 19 - 20).

Les recherches n'ont porté, jusqu'à présent, que sur des matières plastiques obtenues par coulée ou par injection. Seuls le polyéthylène, le polystyrène et le polymétacrylate ont été étudiés.

Plusieurs hypothèses sur l'origine du phénomène de fissuration sous contrainte ont été avancées (21 - 22 - 23) mais elles sont généralement peu satisfaisantes. Actuellement, une hypothèse semble plus souvent admise et elle

se vérifie dans certaines limites (24) : le stress-cracking serait dû essentiellement à une cristallisation progressive du polymère. Sous l'effet de cette cristallisation, les chaînes reliant deux noyaux cristallins se développent dans des directions qui peuvent être différentes, finissent par casser ou être extraites du cristallite, ce qui rend les cristaux fragiles; le fait qu'il s'agit d'un phénomène purement physique résulte de l'examen du produit tombé en poudre par stress-cracking; celui-ci a un poids moléculaire absolument inchangé, et une fois remoulé, il donne un produit ayant des propriétés équivalentes au produit de départ.

Dans le cas de solutions aqueuses d'agents tension-actifs, la détérioration serait chimique, et résulterait de la coupure par oxydation des chaînes des parties amorphes du polymère, le rôle de l'agent mouillant étant uniquement d'augmenter la surface de contact avec l'oxygène; d'ailleurs, rien ne se passe si l'on opère dans un milieu dépourvu d'oxygène.

Le phénomène de fissuration sous contrainte étant un grave défaut, on a cherché à l'inhiber. Les remèdes consistent à éviter cette recristallisation progressive; on peut envisager trois moyens qui sont généralement employés simultanément :

- L'addition de produits à action plastifiante (par exemple du polyisobutylène),
- L'addition de charges (carbone-black),
- La réticulation (dicumyl peroxyde paratoluène disulfure).

C22 - ANALOGIES AVEC LE PHENOMENE DE PSEUDOFISSURES

Appliquons les tests utilisés par certains auteurs pour noter le phénomène de stress-cracking à des plaques de polyester, de polyamide 66, de polypropylène et de polyéthylène. Les plaques sont pliées légèrement dans l'acétone à 20°C. :

- Seul le polyester TG se fissure (Photo n° 22) Les fissures sont nombreuses et profondes; la rupture de la plaque se produira rapidement si la contrainte est maintenue.

- Le polyamide et le polypropylène conduisent à des pseudofissures visibles par transparence ou en lumière rasante. Ces pseudofissures ne sont pas de réelles failles ou lacunes. La rupture ne sera jamais obtenue, même après de très longues immersions.

- Le polyéthylène ne donne aucun phénomène; mais rappelons qu'il contient maintenant des inhibiteurs de stress-cracking dès sa fabrication.

Nous remarquons des similitudes flagrantes entre le stress-cracking décrit dans la littérature et le phénomène de pseudofissures étudié :

- Les deux phénomènes se forment dans les mêmes liquides organiques.

- Fissures et pseudofissures sont toujours perpendiculaires à la contrainte et s'approfondissent au fur et à mesure que la contrainte et le temps d'immersion augmentent.

- Dans un cas comme dans l'autre, la vapeur des agents organiques suffit pour produire les phénomènes.

- Le polyéthylène traité pour éviter le stress-cracking ne conduit pas non plus à des pseudofissures.

- L'addition de 5 % de polyisobutylène (Vistanex) à du polypropylène donne un polymère insensible aux agents de craquelures.

Devons-nous regarder le phénomène de pseudofissures comme le stade initial du phénomène de fissuration sous contrainte ? Cette hypothèse trouve une justification dans le cas du polyester où les phénomènes peuvent se rencontrer suivant l'activité des liquides organiques.

C23 - CAS PARTICULIER DU POLYESTER TG

A la sortie de la filière le polytéréphtalate de glycol est pratiquement amorphe (4,2 % de cristallinité). L'étirage industriel a lieu à chaud, provoquant l'orientation et la cristallisation simultanées.

Il est connu que de nombreux agents organiques cristallisent le polyester dès la température ordinaire (25 - 26 - 27 - 28). Cette cristallisation est toujours associée à l'action gonflante de ces liquides.

Ces agents provoquent un phénomène de fissuration sous contrainte très intense qui amène rapidement la rupture de la fibre, du film ou de la plaque. Ce fait vérifie bien l'hypothèse du stress-cracking qui serait dû à une cristallisation progressive de la matière.

Les liquides qui sont connus pour ne pas cristalliser le polyester ne provoquent qu'un phénomène de pseudofissures. C'est le cas de l'éthanol, du butanol, de l'éther, de l'hexane, du tétrachlorure de carbone et du glycol par exemple.

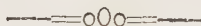
Préparons des échantillons de polytéréphtalate cristallisés par action de la chaleur (15 mn à 220°C). Ces échantillons sont conditionnés puis soumis aux tests de stress-cracking : même dans les agents organiques les plus actifs, nous n'observons plus les fissures mais seulement des pseudofissures.

C24 - CONCLUSIONS

Il est maintenant certain que le phénomène de fissures sous contrainte et le phénomène de pseudofissures sont, par beaucoup de points, analogues.

Pouvons-nous appliquer les hypothèses sur la formation du stress-cracking au phénomène de pseudofissures ? Nous verrons par l'étude aux rayons X qu'il y a bien, en effet, une augmentation très nette de la cristallinité. Mais, par la microscopie électronique, nous remarquerons que cette cristallisation n'est qu'un phénomène secondaire de la création des pseudofissures et non la cause comme le laisserait supposer la théorie du stress-cracking.

Il est bon, cependant, de rappeler que cette théorie a été émise en 1956 et qu'elle n'a jamais fait l'objet d'études structurales approfondies.



C3 - ETRANGLEMENTS PRODUITS A PARTIR DES PSEUDOFISSURES

C31 - FORMATION ET PROPAGATION DES ETRANGLEMENTS

Nous savons que par étirage discontinu, les pseudofissures sont les points de formation des étranglements si :

- Le liquide de craquelures est toujours présent autour de la fibre.
- Si le liquide n'a pas une trop forte tension superficielle.
- Si la fibre est susceptible de s'étirer avec striction dans l'air à la température considérée.

Nous avons vu également que la teinture contenue dans le bain de craquelures pénètre au fur et à mesure de l'étirage par les épaules des étranglements. Ces étranglements multiples ont des cols très courts qui présentent une forte rugosité et diffuse la lumière. Il est donc intéressant de connaître la structure à l'épaule des étranglements.

Observons au microscope des coupes longitudinales sur des étranglements en cours de formation et de propagation. Lorsque l'étranglement commence à se former, des pseudofissures très serrées apparaissent aux épaules (Photo n° 29 - Tableau n° 14).

L'étranglement formé, l'étirage continuant, les cols se meuvent le long du fil et, au fur et à mesure de l'avancement des pseudofissures surgissent à la crête de l'étranglement (Photo n° 30).

L'étirage semble se produire par un "clivage" continu des parties non étirées. Photo n° 31, nous voyons la "destruction" d'un des derniers modules. Les pseudofissures bien perpendiculaires à l'axe de la fibre, sont au cours de l'écoulement, déformées et désorientées.

Les coupes transversales montrent également des réseaux de très nombreuses petites lignes opaques. Mais ces coupes, malgré leur faible épaisseur, renferment plusieurs pseudofissures, et les réseaux se distinguent difficilement les uns des autres.

C32 - OBSERVATION DES ETRANGLEMENTS EN LUMIERE POLARISEE

Un rayon de lumière polarisée se propage au travers d'un cristal-
lite suivant deux vitesses : celle qui correspond aux vibrations dans le
plan de l'axe des chaînes, à laquelle correspond l'indice de réfraction $n_{//}$,
et celle perpendiculaire à laquelle est affecté l'indice $n_{\perp}$. Mais, si les
cristallites se trouvent orientés pêle-mêle dans la fibre, cette différence
s'annule en moyenne. Entre les deux cas extrêmes d'orientation, (idéale ou
zéro) la biréfringence observée est liée au degré d'orientation caractérisé
par l'inclinaison θ par rapport à l'axe de la fibre, par la relation :

$$\frac{b}{b_0} = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \quad (32).$$

La biréfringence mesurée est donc en rapport avec l'orientation des molécules; et est une mesure de cette orientation.

Entre polariseurs croisés, il y a extinction chaque fois que l'orientation moléculaire moyenne est parallèle ou perpendiculaire au plan de polarisation. ($n_{\perp}$ ou $n_{//} = 0$).

Nous avons déjà signalé que la croix de Malte apparaît lorsqu'une coupe transversale faite au niveau d'une pseudofissure est observée entre nicols croisés (Photo n° 26b). Cette expérience révèle une orientation radiale importante dans le plan de la pseudofissure. Ceci n'est observé qu'au niveau de la pseudofissure initiale ou dans la zone de l'étranglement multiple.

Des coupes à 45° et longitudinales, nous montrent que l'orientation est brutale à partir de l'épaule de l'étranglement (Photos n°s 27 et 28). En effet, la biréfringence qui est presque nulle dans les régions non étirées se révèle importante dès cette épaule. Si l'axe de la fibre est dans le plan de polarisation, nous observons l'extinction des parties étirées et de la région proche de l'axe au niveau de l'étranglement. Par légère rotation autour de cette position, nous obtenons l'extinction suivant deux lignes qui s'écartent progressivement de l'axe au fur et à mesure de la rotation (Voir figures). Sachant que l'extinction est obtenue lorsque les chaînes moléculaires sont parallèles au plan de polarisation, nous pouvons en déduire, que les molécules dans la zone de l'étranglement sont orientées suivant les "lignes d'écoulement" et ceci dès l'épaule de l'étranglement; nous employons le terme "lignes d'écoulement" par analogie avec l'écoulement d'un fluide dans un système déprimogène comme un tube de Venturi (Voir figure).

Des coupes longitudinales au niveau de la striction normale montrent également l'orientation des chaînes, mais la biréfringence augmente progressivement suivant une grande longueur et il n'y a pas de discontinuité de structure à l'épaule de la striction comme dans le cas de l'étranglement multiple.

L'orientation radiale observée sur les coupes transversales au niveau des craquelures peut s'expliquer en considérant que dans cette zone, et compte tenu de l'épaisseur des coupes, la projection de chaque chaîne macromoléculaire sur une section transversale n'est pas nulle : Elle se fait suivant un rayon de la section (Voir figure).

Ces observations en lumière polarisée affirment un changement brutal d'orientation et de structure à l'épaule de l'étranglement multiple.

Figures relatives aux observations entre nicols croisés
d'une coupe longitudinale au niveau de l'étranglement multiple



P : direction du polariseur.
A : direction de l'analyseur.

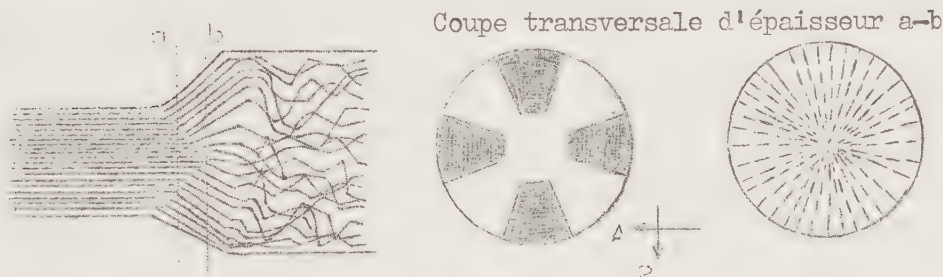


Schéma de l'orientation moléculaire dans l'étranglement

C33 - DEFAUTS DE LA FIBRE COMPLETEMENT ETIREE

Un crin complètement étiré dans un agent de craquelures, présente des défauts de surface nombreux. Ils se traduisent par une rugosité et une forte opacité.

A la rencontre de deux étranglements, un défaut de surface plus en relief est observé. Si l'agent de craquelures contient un colorant, ce lieu de rencontre est teint plus faiblement que le reste de la fibre.

Les coupes longitudinales montrent que l'intérieur du crin présente également de nombreux défauts dus aux innombrables pseudofissures créées par ce mode d'étirage (Photo n° 32).

Nous pouvons voir également que le crin ainsi étiré a un diamètre supérieur d'environ 20 % à celui obtenu par étirage normal malgré un taux naturel sensiblement égal (TEN). Cette propriété est mise à profit dans un autre brevet de la Société Du Pont de Nemours (29) : Après création des étranglements multiples, la fibre est séchée puis étirée dans l'air complètement. A chaque étranglement correspond une zone de diamètre supérieur au reste de la fibre. On obtient ainsi une "fibre nodulaire" présentant des propriétés au toucher très particulières. Cette augmentation de diamètre est une conséquence de la présence des pseudofissures. Celles-ci renferment d'ailleurs, après étirage, de l'agent de craquelures comme le prouve la cinétique de "montée" du colorant. Si la fibre, dès l'étirage terminé, est trempée dans du mercure vers 100°C ou de la parafine fondue, l'agent de craquelures est instantanément volatilisé et la fibre éclate littéralement (Photo n° 33).

C4 - ETIRAGES DISCONTINU ET CONTINU

C41 - DIFFERENCES ENTRE LES DEUX ETIRAGES

C411 - Cas du polyamide 610, du polyester et du polypropylène

Par étirage discontinu, nous avons vu que le colorant pénétrait uniformément par les épaules des étranglements. Au contraire, par étirage continu, le colorant pénètre uniquement par les pseudofissures initiales, les étranglements qui peuvent se produire étant des striction normales. Nous allons tenter d'expliquer ces différents phénomènes en étudiant les principes mécaniques de ces deux étirages.

En discontinu, nous avons vu que la courbe charge/allongement présente une forme caractéristique lorsque le phénomène d'étranglements multiples se produit. (Tableau n° 4). Après une augmentation rapide de charge $0 - P_1$, celle-ci diminue et se stabilise pendant toute la durée de l'étirage ¹ à la force P_2 , très inférieure à P_1 . Les pseudofissures initiales se créent pendant l'augmentation de charge $0 - P_1$. A partir de P_1 , les étranglements multiples se propagent le long de l'échantillon.

Généralement, la force P_1 est égale à la force nécessaire pour produire l'étirage dans l'air.

En continu, la force d'étirage dans un agent de craquelures est la même tout le long du fil compris entre les rouleaux délivreur et étireur. Elle est égale à P_1 . En effet, le premier rouleau délivre du fil non étiré. Ce fil, pour être ¹ étiré, doit obligatoirement être soumis à la force P_1 . Si la force d'étirage diminuait comme dans le cas de l'étirage discontinu, le fil délivré par le premier rouleau ne serait pas étiré. Mais cette force P_1 est suffisante pour que l'étirage se fasse avec striction simple malgré la présence de l'agent de craquelures. D'autre part, il y a tout lieu de supposer que le liquide ne provoque pas instantanément une augmentation de la mobilité des chaînes moléculaires dans la région des pseudofissures; les étranglements étant peu nombreux, la vitesse de propagation d'un étranglement est grande par rapport à celle obtenue par étranglements multiples, la matière aux cols des étranglements sera orientée avant que le liquide ne puisse avoir une action quelconque sur le polymère.

.../...

C412 - Cas du polyamide 66

Nous avons déjà vu que le polyamide 66 s'étire à la température ordinaire sans striction.

L'étirage continu ne diffère donc pas de l'étirage discontinu. La formation des pseudofissures sera identique. La teinture pénètre uniformément dès le début de l'étirage mais l'orientation et la propagation des pseudofissures s'arrêtera après 100 % d'étirage. Nous avons vu également, que la rétention du colorant est maximum à partir de ce taux d'étirage.

C42 - EXPERIENCES

Deux expériences confirment les raisonnements précédents :

a) Un échantillon de 10 cm. de longueur soumis à un poids P est suspendu dans un tube contenant un bain de craquelures et de teinture. Ce poids P est déterminé préalablement comme étant nécessaire pour étirer l'échantillon dans l'air. L'étirage dans le tube se réalise sans étranglements multiples, bien qu'il soit fait de "manière discontinue". La teinture ne pénètre que dans les premières pseudofissures créées dès le contact de la fibre sous tension avec l'agent de craquelures.

b) Un crin en polyester TG est étiré à la continue dans un bac contenant de l'éthanol et du colorant. La vitesse d'étirage est très faible : 10 cm/mn; le fil s'impose de lui-même un étirage discontinu. En effet, le crin délivré par le premier rouleau n'est étiré que lorsque la longueur de fil qui le précède a été complètement orientée.

L'étirage a lieu sur une longueur de fil déterminée par la dimension du bac et le taux d'étirage, qui doit être égal à celui qui correspond à la charge P_1 (supérieur au TEN).

Ce mode d'étirage est cependant très instable et l'étirage continu avec striction tend à se produire si la longueur du bac est insuffisante.

C43 - EFFET LACUNAIRE

Par étirage continu des crins de polyester, de polypropylène et de polyamide 610 un phénomène particulier est observé : l'effet lacunaire.

Cet effet, souvent décrit, se produit habituellement lorsqu'un polymère est étiré en dessous de son point de transition du second ordre, lorsque sa plasticité est faible : il est dû à l'énorme pression hydrostatique au coeur de la fibre (10 - 13) conséquence de l'écoulement moléculaire par stric-

tion (plusieurs kg/mm^2). L'orientation réalisée, la décompression tend à faire éclater la fibre; ceci se traduit par de minuscules et nombreuses petites bulles à l'intérieur de la matière étirée.

L'effet lacunaire observé dans le cas de l'étirage en continu, dans les agents de craquelures, est cependant localisé uniquement à l'emplacement des pseudofissures initiales. Nous observons également que ces petites bulles sont dans un même plan et qu'elles semblent suivre des chemine-
ments préférentiels dus certainement à l'effet de pseudofissures initiales (Photos n°s 34 et 35).

Le même phénomène se produit lorsque l'étirage discontinu commencé dans un agent de craquelures est terminé dans l'air : les épaules de chaque étranglement deviennent opaques et des coupes transversales montrent un effet lacunaire (Photo n° 36).

Ce même phénomène est encore observé lorsque deux étranglements multiples se rencontrent. (fin de l'étirage). Nous avons également vu qu'à ce point de rencontre, correspond un léger défaut de surface et que le colorant ne pénètre pas.

Les explications de ce phénomène peuvent être données par la faible plasticité du crin lorsque l'étirage a lieu à froid. D'autre part, les pseudofissures initiales doivent créer une fragilité artificielle, et, à la force P_1 , correspond une contrainte trop importante dans cette section. Cette contrainte favorisera la création de l'effet lacunaire, étant donné la basse plasticité de la matière à cette température.

C5 - CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les changements de structures qui se produisent au niveau de la pseudofissure ou à l'épaule de l'étranglement multiple.

A la lumière de ces nouvelles observations nous pouvons déjà exposer certaines causes du phénomène d'étranglements multiples. Le phénomène d'étranglements multiples est le résultat d'un effet de pseudofissures appliqué à des polymères susceptibles de s'étirer avec striction.

Rappelons la théorie de l'étirage avec striction dans l'air : la petite extension initiale "fatigue" le fil au point le plus faible, et il s'étirera en ce point. Un étranglement prend naissance. Simultanément la température du fil dans les régions proches du point faible s'élèvera et une augmentation de la plasticité sera ainsi créée à l'épaule de l'étranglement. Le fil s'étirera avec un étranglement continu ou "striction".

Le phénomène de pseudofissures prend naissance spontanément lorsqu'un polymère est immergé sous contrainte dans certains liquides organiques. Ce phénomène sera d'autant plus intense que la contrainte sera plus élevée. Dans le cas de l'étirage, la contrainte est produite par une extension et les pseudofissures seront perpendiculaires à l'axe de la fibre.

Chaque pseudofissure sera un point faible qui conduira à un étranglement, et aucun étranglement ne se propagera préférentiellement aux autres puisque l'élévation de température aux épaules des étranglements sera absorbée par l'agent de craquelures.

Nous avons vu que l'orientation moléculaire inhibait le phénomène de pseudofissures; aux épaules de chaque étranglement, la contrainte est maximum, l'orientation est encore nulle et, au fur et à mesure de la propagation de l'étranglement un "front de dislocation" avancera. Cette "dislocation" de structure est due à la pénétration du liquide comme le montrent les courbes charge/allongement et la pénétration des colorants.

Mais nous ne connaissons encore pas le processus intime des changements de structure au niveau de la pseudofissure initiale et à l'épaule de l'étranglement, ni les facteurs responsables de leur création. Ce sera le but de l'étude réalisée à l'aide des rayons X et de la microscopie électronique.

D - ETUDES STRUCTURALES

D1 - UTILISATION DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

D11 - GENERALITES

Désirant connaître le processus intime de la formation des étranglements multiples et les changements de structure qui doivent se produire au cours de l'étirage, il nous était nécessaire d'envisager l'utilisation du microscope électronique.

Le pouvoir séparateur du microscope optique n'est guère que de 0,2 microns dans les meilleures conditions. Celui du microscope électronique est d'environ 10 Å c'est-à-dire 200 fois supérieur. Mais les fibres textiles quelle que soit leur nature, ne sont pas perméables aux faisceaux d'électrons. Pour être examinées au microscope électronique, les fibres doivent subir une préparation préalable. Pour cela, nous pouvons utiliser trois techniques différentes qui se distinguent par leur mode de préparation (35) :

a) Examen direct de la matière fibreuse.

Cette technique consiste à désagréger les fibres en petits fragments par traitements chimiques et broyage mécanique.

b) Empreintes de surface.

On examine au microscope électronique non pas la fibre elle-même, mais une empreinte ou réplique de sa surface pratiquée dans un matériau approprié. Par vaporisation d'une membrane de carbone sur l'empreinte et "ombrage" par du platine, on obtient un pouvoir de résolution excellent et le véritable relief de la surface.

c) Coupes ultra-minces.

L'ultramicrotomie consiste à découper la fibre en tranches suffisamment minces pour être perméables aux électrons. L'examen des coupes, au microscope électronique, est la méthode la plus sûre pour obtenir des renseignements directs sur la morphologie et la structure submicroscopique des fibres.

Pour notre étude, nous avons employé ces deux dernières techniques. Celles-ci ne peuvent s'appliquer qu'à des objets déjà petits : nous avons donc utilisé des fibres textiles de 20 à 100 microns de diamètre. Nous avons surtout étudié le polyester TG, car c'est le polymère qui s'étire avec des étranglements multiples les plus typiques et dont les changements de structure sont le plus visibles.

Le présent travail a été réalisé dans le Laboratoire de Physique de l'Institut Textile de France, sous la direction de M. KASSENBECK, à l'aide d'un microscope électronique SIEMENS type ELMISKOP.

D12 - ETUDE DE LA SURFACE DES CRAQUELURES

D121 - Technique des empreintes de surface

Sur une lamelle de verre, on laisse s'écouler une solution de polystyrène dans le toluène. La concentration de cette solution doit être réglée de telle sorte qu'après évaporation du solvant, le film de polystyrène qui recouvre la plaque de verre ne présente aucun défaut (bulles, plis, etc...)

Sur une platine chauffante à 130°C, les fibres à étudier sont comprimées entre le film de polystyrène et une autre plaque de verre. Le contact dure environ 20 secondes puis l'on refroidit l'ensemble. Les fibres sont détachées soigneusement et leur empreinte dans le film de polystyrène peut être alors regardée au microscope optique pour en apprécier les qualités : profondeur, régularité, adhérence, etc...

Les empreintes sont ensuite ombrées. L'ombrage consiste à réaliser une pulvérisation latérale d'un métal lourd qui se répartit sur la surface des empreintes à la façon d'un faisceau de lumière. L'angle de projection du métal est de 15° afin de bien mettre en évidence les détails fins du relief. Nous avons utilisé comme métal le platine. Celui-ci est disposé dans une petite cavité faite à la surface d'une tige de carbone. On applique, une tension électrique aux deux extrémités de cette tige de manière à porter le carbone à l'incandescence. Cette opération se faisant sous vide (10^{-4} mm de Hg) le platine est rapidement vaporisé. Puis toujours sous vide, on fait jaillir un arc électrique entre deux électrodes de carbone : une fine membrane de carbone se répartit uniformément sur toute la préparation.

Après ces traitements, le film de polystyrène est découpé en petits carrés de 4 mm de côté qui sont détachés de la plaque de verre et mis en suspension dans du toluène. Le polystyrène se dissout et la membrane de carbone se détache, entraînant l'ombrage au platine.

Chaque petit carré de membrane est récupéré sur une grille porte-objet et, après séchage, observé au microscope électronique. Grâce à l'ombrage au platine, on obtient un excellent contraste qui permet de forts grossissements. C'est la méthode la plus fidèle que l'on puisse concevoir pour étudier le relief de la surface des polymères.

.../...

D122 - Polyester TG

Pour obtenir un phénomène typique d'étranglements multiples, les fibres de polyester de 22 microns sont étirées de 100 % dans de l'alcool butylique.

Après séchage complet sous vide, les empreintes de surface de ces fibres sont faites suivant la technique précédemment exposée.

Observons un étranglement multiple (Photo n° 37 - Tableau n° 15). L'épaule de l'étranglement est très nettement marquée par une ligne de dislocation. Parfois, cette ligne peut se résoudre en de minuscules feuillets (Photo n° 38). Cet écoulement par feuillets ou par clivage est également observé sur les photos n°s 42 et 43 (Tableau n° 16), mais nous ne pouvons pas affirmer qu'il soit un phénomène général. Ce qui est certain, c'est que l'étranglement multiple se forme à partir d'une brusque arrêt; l'étranglement a une conformation concave, la striction normale étant plutôt convexe.

Quant à la surface de l'étranglement, elle semble assez régulière. Cette surface ne présente pas beaucoup de défauts si ce n'est une légère granulation (Photo n° 39). Aucune fissure n'est visible dans la zone de l'étranglement.

Par contre, nous observons souvent des fissures courtes, et sans direction privilégiée sur les régions non étirées voisines des épaules de l'étranglement. La granulation observée sur la surface de l'étranglement provient sans aucun doute de ces fissures qui semblent s'être complètement refermées par une fusion partielle.

Ces observations peuvent également être faites sur les photos n°s 40, 41 et 42. Ce sont des clichés à fort grossissement d'un autre étranglement. Nous pouvons remarquer le clivage à l'épaule de l'étranglement, les fissures sur les régions encore non étirées et les très légers défauts de surface de la zone en cours d'étirage.

A part quelques variations de diamètre, les parties complètement étirées ne présentent aucun relief très visible. La granulation de surface reste perceptible par endroits (Photo n° 44).

D123 - Polypropylène

Les fibres de polypropylène sont étirées de 100 % dans de l'acétone. Nous obtenons par ce traitement un phénomène d'étranglements multiples extrêmement intense (analogue à la photo n° 14). Les étranglements ne se distinguent pas les uns des autres.

Examinons au microscope électronique les empreintes de ces fibres. (Photos n°s 45a et 45b - Tableau n° 16). Nous obtenons toujours une arête vive qui se résout à très fort grossissement en de nombreux petits feuillets. A partir de cette ligne, la zone d'étirage commence et l'on retrouve la légère granulation de surface. Celle-ci reste cependant orientée suivant de très fines plissures perpendiculaires à l'axe de la fibre.

D124 - Polyamide 66

En étirant de 100 % des fibres de polyamide de 100 microns de diamètre dans de l'acétone, nous obtenons le phénomène typique de pseudofissures. Ces pseudofissures sont courtes et très nombreuses.

Au microscope électronique, les empreintes de ces fibres nous montrent que chaque pseudofissure correspond à une légère dépression par rapport à la surface. Cette dépression se résout également en de petites plissures (Photo n° 46).

A aucun moment de nos observations nous n'avons aperçu de réelles fissures à la surface des fils de polyamide.

D125 - Conclusion

Malgré le mode d'étirage particulier à chaque fibre, nous voyons que les phénomènes de pseudofissures, de craquelures et d'étranglements multiples ont toujours la même morphologie de base.

A l'épaule de l'étranglement ou au niveau de la pseudofissure, tout se passe comme s'il se produisait une brusque dislocation par clivage. Mais, l'écoulement moléculaire à partir de cette ligne s'effectue de manière très homogène. Nous n'observons jamais de fissures au niveau de cette zone d'étirage. Au contraire, les fissures qui se seraient produites avant l'étranglement, se referment et la fibre complètement étirée ne présente pas de défaut important à sa surface.

D13 - ETUDE INTERNE DES CRAQUELURES

D131 - Technique de l'ultramicrotomie

L'examen direct des polymères au microscope électronique nécessite des coupes extrêmement minces pour être perméables au faisceau d'électrons. Ceci est obtenu grâce à la technique de l'ultramicrotomie qui utilise un microtome spécial à couteau de diamant ou de verre.

Mais les fibres en polymère synthétique sont trop molles pour être débitées en coupes minces directement et il est nécessaire de les imprégner d'une substance qui leur donne une consistance convenable. C'est l'opération d'inclusion ou d'enrobage. Le milieu d'enrobage est généralement un polymère lui-même. Il peut être employé à l'état fondu, puis solidifié par refroidissement, ou bien à l'état de monomère et polymérisé par un catalyseur et l'action de la chaleur ou des rayons UV.

A l'état liquide, le milieu d'enrobage doit répondre à des critères bien précis : Il ne doit pas gonfler ou attaquer le polymère, il doit posséder une assez faible tension superficielle afin d'imprégner correctement chaque fibre, et sa polymérisation doit se faire sans rétraction. A l'état solide, il doit posséder une dureté voisine de celle de la fibre afin que la coupe par le couteau ne produise aucune contrainte.

Nous avons utilisé deux enrobages : la colle Araldite et le méthacrylate de glycol. Le premier polymérise à l'aide d'un durcisseur vers 40°C, le second à l'aide des rayons ultra-violets et d'un catalyseur. Aucun de ces deux enrobages n'est cependant excellent. Les coupes sont souvent "arrachées", l'adhérence fibre-enrobage n'étant pas suffisante. D'autre part, nous avons souvent remarqué que l'Araldite a tendance à cristalliser le polyester TG.

Le bloc d'enrobage est réalisé de deux manières différentes. Avec l'Araldite, nous utilisons comme moule un petit tube de Téflon de 2 mm de diamètre et de 15 mm de long. La quantité nécessaire de fibre est imprégnée d'Araldite puis tirée à travers le tube à l'aide d'une corde à piano très fine. Cette introduction des fibres dans le tube doit être faite avec précaution pour ne pas produire d'étirages accidentels. Les fibres doivent cependant être suffisamment serrées pour obtenir un bloc homogène. L'ensemble est porté à 40°C pendant 12 heures. Nous obtenons ainsi un cylindre qu'il suffit de découper en rondelles de quelques millimètres de longueur. Ces rondelles sont collées à l'Araldite verticalement ou horizontalement sur un support, suivant que les coupes doivent être transversales ou longitudinales par rapport à l'axe des fibres.

Lorsque nous utilisons le méthacrylate de glycol comme agent d'enrobage, nous préparons des rondelles contenant les fibres, suivant la méthode précédente mais sans l'imprégnation. Ces rondelles sont mises dans des capsules en gélatine utilisée en biologie. Les capsules sont remplies de méthacrylate glycol, les rondelles de fibres étant positionnées (verticalement ou horizontalement) à l'aide d'une épingle. L'ensemble est porté sous une lampe à ultra-violet pendant une dizaine d'heures, de manière à obtenir la dureté convenable.

L'extrémité de ces blocs ainsi préparés est taillée en tronc de pyramide sous la loupe avec une lame de rasoir. La base de cette pyramide ne doit pas dépasser 2 à 3/10èmes de millimètre afin de limiter l'effort sur le couteau.

Les coupes sont réalisées parallèlement à cette base sur l'ultra-microtome. L'avance de l'objet détermine à chaque passage devant le couteau l'épaisseur de la coupe. Cette avance est faite mécaniquement, elle est de l'ordre de 400 Å. Le ruban de coupes est reçu sur la surface d'une petite cuve contenant un mélange eau-acétone de manière à obtenir un étalement parfait.

Ce ruban de coupe est recueilli sur une grille porte-objet. Après séchage, la grille est regardée au microscope optique afin de juger la qualité des coupes, puis observée au microscope électronique.

D132 - Striction normale sur fil polyester

Nous réalisons des coupes longitudinales au coeur d'une fibre de polyester, au niveau de la striction. Ce travail est très délicat, car chaque fibre ne possède après étirage incomplet qu'un seul étranglement. La longueur d'un étranglement est voisine de 10 microns pour ces fibres ayant 22 microns de diamètre; pour atteindre le coeur il est nécessaire de faire environ 200 coupes.

Photo n° 47, nous pouvons observer l'une de ces coupes vue au microscope électronique. Elle est loin d'être parfaite et les taches sombres voisines des bords sont la conséquence de la cristallisation du polyester par l'Araldite à l'état de monomère.

Ce qui est extrêmement intéressant, ce sont les diminutions d'opacité qui apparaissent entre la région non étirée et la région étirée; ces deux régions ayant exactement la même intensité. Rappelons que les images du microscope électronique traduisent par leur contraste, la densité électronique de l'objet. Comme l'échantillon observé n'a subi aucun traitement, (introduction de colorant ayant un métal lourd par exemple) nous pouvons affirmer qu'il y a un changement de structure dans la zone en cours d'étirage.

Dans un paragraphe ultérieur, nous chercherons à déterminer, d'après les théories structurales des polymères, à quel changement de structure peuvent correspondre ces observations.

D133 - Etranglements multiples sur fils polyester

Comme pour l'étude de la surface des étranglements, nous étirons les fibres de polyester de 100 % dans le butanol.

Nous réalisons des coupes longitudinales au coeur de la fibre après enrobage au méthacrylate glycol.

Observons ces coupes de 400 Å d'épaisseur au microscope électronique : (Photos n°s 49a et 49b).

La zone d'étirage se distingue très nettement des portions étirée et non étirée. Cette zone d'étranglement présente une structure électronique de densité extrêmement faible par rapport à la zone encore non étirée. Par contre, la zone étirée possède une structure très dense.

Chaque zone a une densité assez homogène. La limite entre la zone non étirée et la zone en cours d'étirage est une ligne légèrement arrondie : cette ligne correspond à l'arête de l'épaule de l'étranglement observée lors de l'étude de la surface. Ceci vérifie bien que l'étirage se produit à partir d'un plan perpendiculaire à l'axe de la fibre.

La limite entre la zone d'étirage et la zone complètement étirée est moins précise. Le changement de densité se produit sur environ 3 à 5 microns.

Ces densités peuvent être estimées à l'aide d'un densitomètre utilisé en spectrographie. Si la plus forte densité qui correspond à la zone étirée est chiffrée arbitrairement à la valeur 10, la zone non étirée obtient la valeur 4 et la zone en cours d'étirage 2 seulement.

Nous pouvons également remarquer sur le cliché 49, des zones où l'étranglement n'est pas encore entièrement formé. Ces zones ont une densité comprise entre celle des parties non étirées et celle où l'étranglement est formé complètement. D'après l'échelle définie arbitrairement précédemment, la valeur de cette densité varie donc entre 4 et 2 suivant l'évolution de l'étirage dans cette zone. Celle-ci est également séparée des portions non étirées par deux frontières extrêmement nettes.

Des coupes longitudinales ont été réalisées sur du crin polyester TG étiré de 100 % dans le butanol (Photo n° 48). Nous observons, là aussi, des zones de densité électronique moindre. Plusieurs de ces zones transversales composent l'étranglement proprement dit. Ces observations sont analogues aux résultats obtenus en microscopie optique, lors de l'étude de la morphologie des phénomènes. Ces zones correspondent à ce que nous avons appelé les pseudofissures. L'étirage par étranglements multiples dans le cas des crins semble donc être moins homogène que dans le cas des fibres textiles où la zone d'étirage présente une densité électronique uniforme.

D134 - Conclusion

Les trois zones, étirée, non étirée et en cours d'étirage, ont des structures de densité électronique très différentes. La zone en cours d'étirage possède la structure de densité la plus faible. Cette observation vérifie les hypothèses émises lors du premier chapitre sur une pénétration "mécanique" du liquide de craquelures.

Comme dans le cas de la striction normale, où nous avons déjà remarqué un changement de structure, nous chercherons à expliquer ces faits par les théories de l'étirage au niveau des chaînes macromoléculaires.

D14 - ETUDE INTERNE DES ECHANTILLONS TEINTS

D141 - "Coloration" électronique

Le contraste des objets vus au microscope électronique est dû aux différences d'épaisseur dans la préparation, aux changements de structure ou aux différences de masse atomique des éléments constitutants.

Afin de connaître le processus de pénétration des colorants, il nous fallait donc choisir un corps soluble dans le milieu organique où est réalisé l'étirage et ayant une forte opacité aux électrons. Nous avons adopté le nitrate d'uranyle, qui, grâce à l'atome lourd d'uranium donne un excellent contraste; il est suffisamment soluble dans le butanol pour obtenir une bonne pénétration au cours de l'étirage.

D142 - Coupes longitudinales

Nous étirons de 100 % dans un bain de butanol contenant 5 % de nitrate d'uranyle, des fibres de polyester ayant 22 microns de diamètre. Ces fibres sont séchées soigneusement sous vide puis enrobées à l'aide de la colle Araldite.

Les coupes longitudinales de ces échantillons sont observées au microscope électronique (Photos n°s 50 et 51 - Tableau n° 17).

Le colorant pénètre à l'épaule de l'étranglement suivant des strates perpendiculaires à l'axe de la fibre. L'intensité de la pénétration atteint son optimum dès la première strate qui correspond d'ailleurs à la limite déjà observée entre la région non étirée et la région en cours d'étirage.

Cette pénétration est également intense dans les pseudofissures initiales. La répartition en strates reste visible sur les parties de la fibre complètement étirées.

Dans le cas du polypropylène, étiré dans de l'acétone contenant du nitrate d'uranyle, la pénétration se fait de même, par les zones d'étirage (Photo n° 52).

D143 - Coupes transversales

Nous réalisons des coupes transversales sur les échantillons précédents sur les régions étirées et qui contiennent par conséquent, du nitrate d'uranyle.

Nous pouvons observer plusieurs modes de répartition du colorant dans la section transversale des fibres.

Une structure en "nids d'abeilles" est fréquemment observée pour le polypropylène (Photo n° 53). Pour le polyester et le polyamide, la répartition serait plutôt sous forme de franges radiantés (Photos n°s 54a et 54b).

Mais, ces structures de répartition du colorant ne sont pas toujours observées : le nitrate d'uranyle donne souvent, à l'intérieur de la fibre, un précipité cristallin, sans structure précise (Photo n° 55).

Ces observations sont, sans aucun doute, faussées par un artéfact; en effet, le nitrate d'uranyle est très soluble dans l'eau : or, le ruban de coupe est recueilli sur la surface d'un mélange eau-acétone. Les micro-gouttes qui restent sur les coupes dissolvent superficiellement le nitrate d'uranyle; celui-ci reprécipite lorsque l'eau s'évapore. Le précipité ainsi formé n'a plus aucune relation avec la répartition initiale du colorant avant cette dissolution. Sur les coupes longitudinales, nous pouvons également observer des taches où la répartition est homogène (Photos n°s 50 et 51). Il est cependant impossible d'utiliser un autre mélange pour recueillir les coupes car ce mélange est le seul liquide qui ait une tension superficielle idéale pour ne pas "mouiller" les coupes tout en "mouillant" correctement le couteau de diamant.

Un fait analogue se produit lors de l'enrobage d'échantillons par du méthacrylate de glycol. Ce dernier extrait complètement le nitrate d'uranyle dans les régions en cours d'étirage; alors que celui contenu dans les régions étirées n'est pas dissout (Photo n° 56).

D144 - Conclusion

Si la répartition du colorant en strates transversales à l'axe de la fibre reste un résultat intéressant, il est encore impossible de suggérer des hypothèses à partir des observations sur la pénétration du colorant dans le sens radial.

Si les recherches structurales devaient être poursuivies, il serait nécessaire d'envisager la synthèse d'un colorant "électronique" répondant à des caractéristiques précises. Celui-ci devra se fixer chimiquement ou physiquement sur la fibre pour ne pas être entraîné par les traitements ultérieurs. Il doit être suffisamment soluble dans l'agent de craquelures pour pouvoir pénétrer au cours de l'étirage, et en outre, il est nécessaire qu'il possède une structure électronique très dense.

La synthèse d'un tel colorant entre dans le cadre des méthodes histologiques et cytologiques qui, dans le cas des polymères synthétiques, sont encore peu développées.

D2 - UTILISATION DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Les rayons X fournissent de précieux renseignements pour établir la structure des composés minéraux et organiques. Dans le cas des polymères naturels ou synthétiques, ils permettent l'étude des structures supramoléculaires dans les fibres, par les techniques de la diffraction aux petits angles.

Nous ne rappellerons pas ici les théories de la diffraction des rayons X qui font l'objet de nombreuses publications et d'ouvrages spécialisés (34 et 35). Nous nous bornerons à exposer le mode opératoire utilisé pour la détermination des paramètres relatifs à l'état semi-cristallin des polymères.

La présente étude a été réalisée dans les laboratoires de la Société Rhodiacéta, sous la direction de Mlle DUVEAU et de M. BARBE.

D21 - PARAMETRES RELATIFS A L'ETAT SEMI-CRISTALLIN

D211 - Le concept de "cristallinité" des polymères

La conception d'une répartition statistique au hasard des régions cristallines et amorphes n'est plus en mesure d'expliquer certains phénomènes comme la diffraction aux petits angles et la structure fibrillaire des polymères.

De nombreuses théories structurales sont avancées. (Voir chapitre A11). Pour notre part, dans le cadre de cette étude aux rayons X, nous nous appuyons sur le modèle de HESS pour déterminer les divers paramètres relatifs aux dimensions des cristallites. (Schéma 1 - Tableau n° 13). Ce modèle représente la cellule élémentaire composant la fibrille. Il donne une image idéalisée d'un polymère réel en lui substituant un polymère composé de deux phases distinctes : la phase cristalline et la phase amorphe. Il ne faut pas oublier que ce modèle exagère le caractère désordonné de la zone amorphe et tend à attribuer une trop grande perfection à la phase cristalline.

Dans le cas de la diffraction des rayons X, l'indice de "cristallinité" (K_x) d'un polymère peut être défini comme le rapport de l'intensité diffractée attribuée aux régions cristallines à l'intensité totale (36).

Cette définition consiste à conférer à la fraction cristalline, la partie de la courbe photométrique située au-dessus de la ligne passant par les minima de la courbe d'intensité (Schéma 2 - Tableau n° 18).

Pratiquement, si S_c représente la surface limitée par les pics et la courbe qui définit la diffusion par la zone amorphe, et si $S_c + S_a$ est la surface totale, nous avons :

$$K_x \% = \frac{S_c}{S_c + S_a} \cdot 100$$

Cet indice représente la fraction en volume des cristallites vis-à-vis du polymère total dans le cas d'une structure idéalisée par notre modèle.

D212 - Dimensions de la maille cristalline

Comme pour les corps minéraux, nous pouvons déterminer les dimensions d'un cristal constituant la maille élémentaire par la formule de BRAGG :

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

$$\text{Ou } d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

d = distances entre les plans réticulaires considérés.

2θ = angle de diffraction mesuré au maximum de l'intensité diffracté par le plan réticulaire considéré.

λ = longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

D213 - Ordre latéral des cristallites

SCHERRER (37) et BRAGG démontrent que la dimension moyenne D des cristallites composant une poudre, est reliée à la largeur pure β des raies de diffraction par la relation :

$$D = \frac{C \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta \text{ en radian}$$

C , constante reliée à la forme du cristallite, est prise généralement égale à 0,89.

L'application de cette formule nous donne la dimension du cristallite perpendiculaire aux plans réticulaires responsables de la tâche considérée. Mais cette détermination a surtout une valeur comparative, puisque la constante C est évaluée à partir d'un modèle théorique des cristallites.

L'ordre latéral est une mesure complémentaire à celle de K_x , car deux polymères ayant le même indice de cristallinité peuvent cependant avoir des dimensions de cristallites différentes.

D214 - Ordre longitudinal ou longue période

Les fibres de hauts polymères donnent des taches fines et méridiennes de diffraction aux très petits angles, inférieurs à 2° . Par application de la formule de BRAGG, on détermine une dimension appelée "longue période", supérieure à 50 Å ; cette dimension, d'après STATTON (38), représente la longueur des cristallites et de la zone amorphe qui lui est consécutive dans l'unité fibrillaire (Schéma 1).

D215 - Diffraction équatoriale aux petits angles

Aux très petits angles, il peut être observé des taches diffuses de diffraction équatoriale. D'après STATTON, cette diffraction est une conséquence de la présence de micro-vides dans le polymère. STATTON applique la formule de GUINIER (39), relative au calcul de l'intensité de diffraction en fonction de la grosseur des particules, pour déterminer le diamètre moyen de ces micro-vides :

$$\text{Formule de GUINIER : } I = M \cdot N^2 \exp \left(-4 \pi^2 \rho^2 \theta^2 / 3 \lambda^2 \right)$$

Où N est le nombre d'électrons par particule,

M le nombre de particules,

θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X

ρ le rayon de giration des particules.

Si l'on considère les particules sphériques, on a : $\rho = \sqrt{3/5} \cdot R$

En utilisant les logarithmes :

$$\log I = \log MN^2 - (4 \pi^2 \rho^2 \theta^2 / 3 \lambda^2)$$

Cette équation est de la forme : $y = b - mx$

C'est une droite dont la pente est $m = \frac{4 \pi^2 \rho^2}{3 \lambda^2}$ d'où $\rho = C' \cdot \sqrt{m}$

Dans le cas de la diffraction équatoriale due aux micro-vides, STATTON (40) détermine empiriquement la constante C' égale à 0,644 - d'où :

$$\rho = 0,644 \sqrt{m}$$

En traçant la droite : $\log I = f(\theta^2)$ nous pouvons, en mesurant sa pente, déduire la taille des micro-vides ainsi que leur nombre, l'intensité diffractée étant fonction de celui-ci.

D22 - METHODES UTILISEES

D221 - Mesure de la cristallinité des polymères par réflexion

L'enregistrement des diagrammes de diffraction est fait à l'aide d'un goniomètre à compteur proportionnel (marque Philips).

Pour les mesures de cristallinité, nous utilisons le montage par réflexion qui permet d'obtenir une pseudo-focalisation sur le tube compteur et ainsi d'enregistrer un diagramme de diffraction dans les meilleures conditions de résolution (Schéma 3 - Tableau n° 18).

Les caractéristiques du montage sont les suivantes :

- Anticathode : Cu raie K $\alpha_{1+2} = 1,54 \text{ \AA}$
- Fente de divergence: 1°
- Fente de dispersion: 1°
- Vitesse angulaire du gonio : $1^\circ/\text{mn}$
- Régime du tube : 36 KV - 22 mA

Il est nécessaire d'obtenir un échantillon ne présentant aucune orientation préférentielle. Ceci est réalisé en réduisant en poudre les fibres de polymère. Cette poudre s'obtient en débitant en coupes minces l'échantillon à l'aide d'un microtome spécial. L'épaisseur des coupes doit être environ égale au diamètre des fibres.

La poudre à étudier est tassée en forme de plaquette dont l'épaisseur doit être suffisante afin d'éviter des réflexions sur le support; ceci est obtenu par une épaisseur de 0,6 mm pour un support en duralumin. Pour réaliser ces plaquettes, il faut environ 180 mg de matière.

D222 - Choix du fond amorphe

Dans le cas d'un polymère susceptible d'être obtenu complètement amorphe, nous pouvons aisément différencier les "réflexions" cristallines du fond diffus dues aux régions amorphes. C'est le cas en particulier du polyester TG.

Mais, pour le polyamide 66, où il est impossible d'obtenir l'état amorphe, il est nécessaire de faire un choix arbitraire du fond amorphe à

partir du tracé du diagramme obtenu, de telle sorte que la valeur de $K\lambda$ soit une mesure reproductible et en accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes.

A l'aire amorphe, il est nécessaire de soustraire la diffusion due aux molécules de gaz ambiant. Il suffit, pour en connaître la contribution, d'enregistrer un diagramme sans échantillon.

Nous ne tenons pas compte de la diffusion par effet Compton, le compteur proportionnel étant suivi d'un système discriminateur n'enregistre que les impulsions comprises entre deux valeurs : 36 à 48 V, et éliminant ainsi le rayonnement Compton d'énergie plus faible.

D223 - Mesures par transmission des diffractions méridiennes et équatoriales

L'enregistrement des diagrammes de diffractions aux très petits angles est fait par transmission (Schéma 4 - Tableau n° 18). Les caractéristiques du montage sont les suivantes :

- Anticathode : Cu raie K $\lambda_{1+2} = 1,54 \text{ \AA}$
- Fente de divergence : $0,25^\circ$
- Fente de dispersion : 1°
- Vitesse angulaire du gonio : $0,5^\circ/\text{mn}$
- Régime du tube : 36 KV - 22 mA

L'échantillon est bobiné sur un petit cadre de façon à obtenir une bonne parallélisation des fibres de polymère. Ce cadre de 10 mm x 15 mm contient environ 400 mg de matière; il tourne dans son plan à la vitesse de 30 t/mn afin que l'échantillon ne présente aucune orientation préférentielle.

D23 - RESULTATS

Pour la détermination des paramètres cristallins, nous avons utilisé des crins ayant un diamètre de 25/100ème de mm.

Pour obtenir des résultats comparatifs, chaque fibre est étirée jusqu'au taux naturel d'étirage dans l'eau (étirage normal par striction) et dans un liquide organique (étirage avec le phénomène de craquelures).

L'eau a été choisie préférentiellement à l'air, afin d'éviter, pour certains polymères l'effet lacunaire, et pour diminuer l'élévation de température qui se produit lors de la striction et qui risquerait de provoquer une recristallisation.

D231 - Polyamide 66

a) Détermination de l'indice de cristallinité

Les deux diagrammes de diffraction correspondant respectivement à l'échantillon étiré dans l'EAU, et à l'échantillon étiré dans l'ACETONE, sont enregistrés par réflexion (Tableau n° 20).

Comme nous l'avons signalé précédemment, le tracé du fond amorphe est défini arbitrairement par 2 droites passant respectivement par les points du diagramme :

$$\begin{aligned} 2\theta &= 15^\circ \text{ et } 2\theta = 17^\circ \\ 2\theta &= 28^\circ \text{ et } 2\theta = 30^\circ \end{aligned}$$

L'aire amorphe est limitée par ces 2 tangentes et par les droites d'ordonnées $2\theta = 30^\circ$ et $2\theta = 10^\circ$; la diffusion due à l'air étant soustraite à cette aire.

Les surfaces sont estimées à l'aide d'un planimètre.

Polyamide 66 étiré dans l'EAU :

$$Kx = \frac{Sc}{Sc + Sa + S_{air}} \cdot 100 = \boxed{48,5 \%}$$

Polyamide 66 étiré dans l'ACETONE :

$$Kx = \frac{Sc}{Sc + Sa + S_{air}} \cdot 100 = \boxed{49,5 \%}$$

L'indexation des taches de diffraction se fait suivant le modèle de cristal donné par BURNI (4) (Schéma 1 - Tableau n° 19). Rappelons que le plan 010 contient les liaisons H. Le plan 100 : les atomes de carbone. La position de la tache permet de calculer, à l'aide de la formule de BRAGG, la distance réticulaire, la largeur de la tache à mi-hauteur donne l'épaisseur du cristallite dans le sens perpendiculaire au plan considéré, grâce à la formule de SHERRER.

Polyamide 66 étiré dans l'EAU :

Plan 100 $2\theta = 20^\circ 24'$ - largeur = $2^\circ 24'$

$$\text{d'où } a = 4,35 \text{ \AA} \text{ et } A = 33 \text{ \AA}$$

Plan 010 $2\theta = 23^\circ 18'$ - largeur = $2^\circ 42'$

$$\text{d'où } b = 3,9 \text{ \AA} \text{ et } B = 30 \text{ \AA}$$

Polyamide 66 étiré dans l'ACETONE :

Plan 100 $2\theta = 20^{\circ}24'$ - largeur = $2^{\circ}06'$

d'où $a = 4,35 \text{ \AA}$ et $A = 38 \text{ \AA}$

Plan 010 $2\theta = 23^{\circ}36'$ - largeur = $2^{\circ}42'$

d'où $b = 3,8 \text{ \AA}$ et $B = 30 \text{ \AA}$

b) Détermination de la longue période

La longue période des deux échantillons est déterminée à partir des diagrammes de diffraction méridienne aux très petits angles par transmission.

Par application de la loi de BRAGG, nous calculons la longue période L et par la formule de SHERREY relative à la largeur de la tache, nous déterminons une dimension D qui rend compte de la longueur moyenne des fibrilles.

Polyamide 66 étiré dans l'EAU :

$2\theta = 0^{\circ},600$ - largeur = $0,00581$ radian

d'où $L = 73 \text{ \AA}$ et $D = 235 \text{ \AA}$

Polyamide 66 étiré dans l'ACETONE :

$2\theta = 0^{\circ},620$ - largeur = $0,00553$ radian

d'où $L = 72 \text{ \AA}$ et $D = 250 \text{ \AA}$

c) Détermination des micro-vides

Les caractéristiques des micro-vides sont déterminées à partir des diagrammes de diffraction équatoriale aux très petits angles par transmission.

Nous traçons la droite $\log I = f(\theta^2)$, la pente de cette droite m , nous donne le rayon de giration des micro-vides par l'équation :

$$\rho = 0,644 \sqrt{m}$$

Polyamide étiré dans l'EAU : pente = -420 - $\rho = 13 \text{ \AA}$

Polyamide étiré dans l'ACETONE : la courbe $\log I = f(\theta^2)$ conduit à deux tangentes de pente respective : $m_1 = -370$ et $\rho_1 = 12 \text{ \AA}$
 $m_2 = -2200$ et $\rho_2 = 30 \text{ \AA}$

L'intensité diffractée par l'échantillon étiré dans l'acétone est environ 1,4 fois supérieure à l'intensité diffractée par l'échantillon témoin.

D232 - Polypropylène

a) Détermination de l'indice de cristallinité

Les deux diagrammes de diffraction correspondant respectivement à l'échantillon étiré dans l'EAU et à l'échantillon étiré dans l'ACETONE, sont enregistrés par réflexion (Tableau n° 21).

Le tracé du fond amorphe est défini arbitrairement par deux droites passant respectivement par les points du diagramme :

$$2\theta = 11^{\circ},50 \text{ et } 2\theta = 12^{\circ},50 \quad - \quad 2\theta = 19^{\circ},50 \text{ et } 2\theta = 24^{\circ}$$

L'aire amorphe est limitée par ces deux tangentes et par les droites d'ordonnées $2\theta = 7^{\circ}$ et $2\theta = 30^{\circ}$; la diffusion due à l'air étant soustraite à cette aire.

L'indexation des taches de diffraction se fait par le modèle de cristal donné par NATTA (42) (Schéma 2 - Tableau n° 19).

$$\text{Polypropylène étiré dans l'EAU} \quad : \quad Kx = \frac{Sc}{Sc + Sa + Sair} \cdot 100 = \boxed{21,5 \%}$$

$$\text{Polypropylène étiré dans l'ACETONE} \quad : \quad Kx = \frac{Sc}{Sc + Sa + Sair} \cdot 100 = \boxed{26 \%}$$

Ces indices de cristallinité sont insuffisants pour déterminer la maille cristalline, les taches relatives aux plans réticulaires étant mal résolues.

b) Détermination de la longue période

La technique est la même que pour le polyamide 66.

Polypropylène étiré dans l'EAU :

$$2\theta = 0^{\circ},344 \quad - \quad \text{largeur} = 0,00655 \text{ radian}$$

$$\text{d'où} \quad L = 130 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad D = 212 \text{ \AA}$$

Polypropylène étiré dans l'ACETONE :

$$2\theta = 0^{\circ},344 \quad - \quad \text{largeur} = 0,00470 \text{ radian}$$

$$\text{d'où} \quad L = 130 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad D = 292 \text{ \AA}$$

c) Détermination des micro-rides

La technique est la même que pour le polyamide 66.

Polypropylène étiré dans l'EAU :

$$m_1 = - 50 \quad - \quad \rho_1 = 4,5 \text{ \AA}$$

$$m_2 = - 2200 \quad - \quad \rho_2 = 33 \text{ \AA}$$

Polypropylène étiré dans l'ACETONE :

$$m_1 = - 89 \quad - \quad \rho_1 = 6 \text{ \AA}$$

$$m_2 = - 2920 \quad - \quad \rho_2 = 35 \text{ \AA}$$

L'intensité diffractée par l'échantillon étiré dans l'acétone est environ 1,3 fois supérieure à l'intensité diffractée par l'échantillon témoin.

D233 - Polyester TG

a) Détermination de l'indice de cristallinité

Les deux diagrammes de diffraction correspondant respectivement à l'échantillon étiré dans l'EAU et l'échantillon étiré dans le BUTANOL, sont enregistrés par réflexion (Tableau n° 22).

Le diagramme obtenu pour l'échantillon témoin (eau) ne présente aucun pic de diffraction qui serait dû à des plans réticulaires. Le polyester est donc amorphe après étirage dans l'EAU à la température ambiante (amorphe au sens des rayons X).

Au contraire, le polyester étiré dans le BUTANOL présente un diagramme de rayon X avec des pics de diffraction.

Pour déterminer l'indice de cristallinité, nous appliquons la méthode de FAVROW et PRESTON (43) : nous admettons, d'une part, que le "pouvoir diffusant" vis-à-vis des rayons X est le même pour les parties cristallines et amorphes, d'autre part, que le minimum situé à $2\theta = 20^\circ$ entre deux réflexions cristallines correspond au maximum de l'intensité diffractée par le fond amorphe.

La connaissance de ce dernier point permet, avec le diagramme de l'échantillon complètement amorphe, de reconstruire la courbe amorphe de l'échantillon partiellement cristallisé.

Polyester étiré dans l'EAU : $K_x = \dots\dots\dots$ 0 %

Polyester étiré dans le BUTANOL : $K_x = \frac{Sc}{Sc + Sa + Sair} \cdot 100 =$ 23 %

L'indexation des taches de diffraction se fait par le modèle de cristal donné par DAUBESSY et BUNN (44) (Schéma 3 - Tableau n° 19). Les taches de diffraction étant mal résolues, il n'est pas possible de déterminer la maille cristalline relative à l'échantillon étiré dans le butanol.

b) Détermination de la longue période

La cristallinité des deux échantillons étant trop faible, il n'y a pas de diffraction méridienne aux très petits angles. Il est donc impossible de déterminer la longue période.

c) Détermination des micro-vides

La technique est la même que pour le polyamide 66.

Polyester étiré dans l'EAU :

Aucune diffraction équatoriale appréciable. $\rho_1 = 0$

Polyester étiré dans le BUTANOL

$$m_1 = -500 \quad \text{d'où} \quad \rho_1 = 14 \text{ \AA}$$

L'intensité de la diffraction équatoriale de l'échantillon étiré dans le butanol est très importante.

D234 - Polyester TG cristallisé par la chaleur et les agents organiques

Nous venons de voir que le polyester amorphe cristallise au cours de l'étirage dans les agents de craquelures. Il est cependant important de rappeler que certains liquides cristallisent le polyester par simple contact. (L'acétone par exemple). Cette action cristallisante est liée aux propriétés gonflantes du liquide. Nous avons, bien entendu, choisi comme liquide de craquelures, le BUTANOL qui est connu pour ne pas avoir de propriétés cristallisantes, même après une immersion de plusieurs jours.

Il était donc intéressant de savoir si la maille cristalline obtenue par ces deux types de liquides est la même et si, d'autre part, elle est différente de la maille cristalline normale obtenue par chauffage du polymère amorphe à une température suffisante.

a) Cristallisation obtenue par la chaleur seule

L'échantillon témoin précédemment étiré dans l'EAU est porté à 220°C pendant 20 mn. La cristallisation obtient ainsi sa valeur maximum.

Le diagramme de diffraction est enregistré par réflexion et l'indice de cristallinité déterminé (Tableau n° 23).

$$K_x = 46 \%$$

L'échantillon étiré dans le butanol est porté à 220°C pendant 20 mn. et l'indice de cristallinité déterminé :

$$K_x = 41 \%$$

Nous remarquons que l'échantillon préalablement cristallisé par étirage dans le BUTANOL ($K_x = 23 \%$) atteint un indice de cristallinité inférieur à l'échantillon amorphe ($K_x = 0 \%$) par cristallisation optimum à la chaleur.

b) Cristallisation par l'ACETONE puis par la CHALEUR

Nous savons que l'acétone est un excellent agent cristallisant du polyester par simple immersion.

Un échantillon amorphe est donc laissé immergé sans contrainte 24 heures dans l'ACETONE. Son indice de cristallinité est déterminé comme précédemment :

$$K_x = 27 \%$$

L'échantillon cristallisé par l'ACETONE est alors porté à 220° pendant 20 mn. Son indice de cristallinité devient :

$$K_x = 39 \%$$

La résolution des taches de diffraction relatives à ces expériences est insuffisante pour en déterminer les caractéristiques de la maille cristalline en fonction des traitements subis. Cependant, nous remarquons que les échantillons préalablement cristallisés soit par étirage dans le butanol, soit par simple immersion dans l'acétone obtiennent un indice de cristallinité inférieur à celui de l'échantillon amorphe par cristallisation optimum à la chaleur.

Ce résultat nous suggère que la maille cristalline obtenue par cristallisation au cours de l'étirage dans un liquide de craquelures est certainement identique à celle de l'échantillon cristallisé par les agents organiques cristallisants : elle est cependant différente de la maille obtenue par cristallisation normale à la chaleur.

.../...

D24 - CONCLUSIONS

Nous résumons sous forme de tableaux les principaux résultats obtenus au cours de cette étude aux rayons X.

- Kx - Indice de cristallinité. La valeur de cet indice a uniquement une valeur comparative puisque la diffusion des régions amorphes est généralement déterminée arbitrairement. Sa précision est cependant excellente puisqu'il est possible de comparer deux échantillons identiques et que les résultats obtenus ne diffèrent entre eux que de $\pm 0,5 \%$.
- L - Longue période. C'est une mesure absolue. D'après le modèle de HESS, elle représente la longueur d'une zone cristalline et d'une zone amorphe consécutives.
- D - Mesure absolue. Elle rend compte du nombre de longues périodes consécutives et peut ainsi représenter la longueur de la microfibrille de HESS.
- ρ - Rayon de giration. C'est une mesure comparative qui rend compte de la dimension des micro-vides contenus dans le polymère.

	Kx	L	D	ρ
POLYAMIDE 66				
Etiré dans l'EAU	48,5 %	73 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	235 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	13 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
Etiré dans l'ACETONE	49,5 %	72 $\text{\AA}$	250 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	12 - 30 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
POLYPROPYLENE				
Etiré dans l'EAU	21,5 %	130 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	212 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	4,5- 33 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
Etiré dans l'ACETONE	26 %	130 $\text{\AA}$	292 $\text{\AA}$	6 - 35 $\text{\AA}$
POLYESTER TG				
Etiré dans l'EAU	0 %	0	0	0 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$
Etiré dans le BUTANOL	23 %	0	0	14 $\text{\AA}$

Les fibres étirées dans un agent de craquelures présentent toujours un indice de cristallinité supérieur aux fibres étirées normalement par striction. Le phénomène de craquelures s'accompagne d'un phénomène de cristallisation

Les variations de la cristallinité suivant le mode d'étirage sont traduites qualitativement par les clichés de fibres du tableau n° 24. La for-

mation des taches aigues de diffraction à partir du halo diffus est surtout visible pour le polypropylène et le polyester.

Si la longue période ne subit aucune variation, il se produit également une augmentation importante de la valeur de D. Ce résultat va dans le même sens que l'augmentation de la cristallinité.

C'est le polyester qui présente les plus grandes variations. Mais c'est également le polyester qui est le plus sensible à l'action des agents de craquelures.

Le rayon de giration des micro-vides ainsi que l'intensité diffusée par ces micro-vides sont notablement augmentés lorsque les fibres ont été étirées dans les agents organiques. Ce résultat est à rapprocher des observations faites à propos de l'éclatement du crin venant d'être étiré par action brutale de la chaleur. D'ailleurs, les fibres ainsi étirées présentent des propriétés mécaniques intéressantes et en particulier une excellente souplesse due certainement à la présence de ces micro-vides.

D3 - CHANGEMENTS DE STRUCTURE AU NIVEAU DE L'ETRANGLEMENT

D31 - RUPTURE DES LIAISONS INTERCHAINES A L'ETIRAGE

De nombreux auteurs ont montré que la cohésion de l'édifice macromoléculaire résultait des forces d'interaction mises en jeu entre les longues chaînes composant le polymère. Ils sont également unanimes pour attribuer un rôle capital aux liaisons interchaînes lors de l'étirage du polymère

D311 - Polyamide 66

C'est ainsi que VICKERSTAFF (45) montra l'importance des liaisons hydrogène dans le cas de l'étirage du polyamide 66. En effet, si l'on teint un fil non étiré par un colorant de la classe dite acide, en milieu de pH acide, ce colorant se fixe préalablement jusqu'à saturation des groupes aminés; puis, si l'on poursuit la teinture, le colorant se fixe sur les hydrogènes des fonctions amines accessibles : l'allongement à la rupture du fil ainsi traité tombe alors rapidement à zéro, et il ne peut plus être étiré à froid.

Pour notre part, et toujours dans le cas du polyamide, nous avons fait deux expériences qui mettent en évidence le rôle des liaisons hydrogènes au cours de l'étirage :

a) Etirage dans une solution concentrée de bromure de lithium

Le BrLi est connu comme ayant une forte action dissociante vis-à-vis des liaisons H. C'est ainsi qu'une solution concentrée de BrLi est un excellent solvant des fibres naturelles protéiniques.

Or, le polyamide, dont la cohésion est également assurée par des ponts H, ne subit qu'un faible gonflement par immersion dans cette solution, qu'il soit étiré ou non.

Mais, si l'étirage de la fibre est tenté dans la solution de BrLi, la rupture est alors instantanée et au microscope on peut observer la présence d'une multitude de petites fissures extrêmement profondes. Il est important de souligner que ce phénomène ne se produit que pour du polyamide (66 ou 610) non orienté, à l'exception de tout autre polymère.

b) Mise en évidence des ruptures de liaisons H par spectrographie infra-rouge

Les longueurs d'onde des bandes d'absorption infra-rouge sont spécifiques des divers groupements d'une molécule, ces groupements ayant des fréquences de vibration différentes.

C'est ainsi qu'une bande de vibration des groupes NH associés par liaison H au groupe C = O adjacent est observée dans le cas d'un film de polyamide 66 à 3300 cm^{-1} à la température ordinaire.

Une bande d'absorption de fréquence 3450 cm^{-1} attribuée à la vibration du groupe NH libre, n'est observée que lorsque le polyamide est porté à haute température, d'ailleurs le rapport $\frac{\text{NH libres}}{\text{NH associés}}$ est toujours faible même lorsque le polymère est près du point de fusion.

Pour mettre en évidence la rupture des liaisons H au cours de l'étirage, nous avons réalisé l'expérience suivante :

Un diagramme d'absorption infra-rouge d'un film de polyamide 66 non étiré est préalablement tracé entre les fréquences 4000 et 3300 cm^{-1} . Puis le spectographe est réglé à la fréquence fixe de 3450 cm^{-1} , et le film est alors étiré lentement devant la fente de l'appareil. Dès que l'étranglement se forme, on observe une importante augmentation de l'absorption, malgré la diminution de diamètre consécutive à l'étirage. Si ce dernier est interrompu, l'absorption diminue rapidement, pour se stabiliser cependant à une valeur supérieure à celle de l'échantillon encore non étiré. Si l'étirage est repris, l'absorption réaugmente, puis lorsque l'étranglement a traversé toute la fente, elle décroît jusqu'à une valeur qui est celle de l'échantillon complètement étiré. Le diagramme de celui-ci, tracé entre 4000 et 3300 cm^{-1} ne présente plus de pic d'absorption à la fréquence de 3450 cm^{-1} prouvant ainsi qu'il n'y a pas de liaisons H libres.

Bien que cette expérience ne puisse prétendre donner une valeur quantitative du phénomène, il est certain qu'elle met en évidence la rupture des liaisons hydrogènes au cours de l'étirage du polyamide.

D312 - Autres polymères synthétiques

Si la rupture des liaisons H est relativement aisée à mettre en évidence, pour l'étirage du polyamide 66, ce n'est pas le cas des autres polymères où les interactions sont du type Van der Waals ou polaires.

Nous savons qu'avant étirage les chaînes macromoléculaires sont repliées sur elles-mêmes et perpendiculaires à l'axe des microfibrilles; après étirage elles sont dépliées et parallèles à l'axe des microfibrilles. De même, les microfibrilles désorientées avant l'étirage deviennent parallèles à

l'axe de la fibre : un tel bouleversement moléculaire ne peut s'envisager sans rupture des liaisons responsables de la cohésion du polymère à l'état solide.

Comme dans le cas du polyamide, il est donc logique d'admettre pour tous les polymères la rupture de liaisons interchaînes au cours de leur étirage à froid.

D32 - STRUCTURE DE LA STRICTION NORMALE

A la lumière de ces nouvelles observations, reprenons les remarques suggérées par la vue au microscope électronique, d'une coupe longitudinale faite au niveau de la striction normale d'un fil de polyester étiré dans l'air (Photo n° 47).

Nous avons observé que la densité électronique était pratiquement la même avant et après la zone en cours d'étirage. Par contre, celle-ci présente une densité nettement plus faible.

Ce fait peut s'expliquer aisément si l'on considère que dans cette zone se produisent les ruptures interchaînes; ce phénomène s'accompagne, bien entendu, d'une diminution de la cohésion moléculaire et par là même d'une diminution de la densité électronique. Nous pouvons également envisager que dans la fibrille elle-même, le bouleversement moléculaire conduit à un désordre parfait avant la réorganisation correspondant à l'état étiré.

D'autre part, l'étude aux rayons X des fibres de polyester, nous montre que l'étirage à froid ne produit aucune variation de la cristallinité : la densité électronique de la zone étirée est en effet identique à celle de la zone non étirée.

D33 - STRUCTURE DE L'ETRANGLEMENT MULTIPLE

Observons maintenant la vue au microscope électronique d'une coupe longitudinale au niveau d'un étranglement produit par étirage dans un liquide de craquelures (Photo n° 49).

La zone d'étirage présente une densité électronique extrêmement faible et la séparation entre elle et la zone non étirée est très nette. En poursuivant le raisonnement précédent, nous sommes obligés d'envisager que les ruptures des liaisons interchaînes sont très nombreuses et qu'elles se produisent brutalement à l'épaule de l'étranglement.

L'étude aux rayons X, nous montre que l'étirage à froid dans un liquide de craquelures, conduit à une augmentation de la cristallinité. Pour le polyester, c'est particulièrement net, et la coupe observée au microscope dé-

montre par son changement d'opacité, que la cristallisation se produit dès l'obtention de l'orientation optimum.

L'étranglement multiple présente donc plusieurs variations de structure :

- A l'épaule de l'étranglement, les liaisons interchaînes sont brutalement rompues sous l'action simultanée de l'étirage et de la présence du liquide organique.

- La zone en cours d'étirage ne possède alors qu'une faible cohésion et le liquide organique peut pénétrer très facilement entre les chaînes macromoléculaires. Il aide par son action plastifiante au glissement des chaînes soumises à la traction et facilite ainsi l'orientation; il joue le rôle d'un "lubrifiant moléculaire".

- L'orientation terminée, les liaisons interchaînes tendent à se reformer; car, grâce à la parallélisation des molécules, elles obtiennent leur maximum d'énergie. Le liquide qui n'est pas habituellement un gonflant du polymère sera chassé d'entre les chaînes par l'établissement de nouveaux ponts interchaînes.

- Mais, ces liaisons ne se forment que lorsque l'orientation des molécules est terminée, c'est-à-dire lorsque l'ordre est élevé : la cristallisation se produira donc avec facilité.

Il nous est également possible d'envisager que la cristallisation tend à se produire dès que l'orientation est optimum car, la cristallisation correspond à une libération d'énergie qui peut alors provoquer l'extraction du liquide organique. De toute manière, la cristallisation et la formation de nouvelles liaisons interchaînes sont certainement deux phénomènes simultanés.

D4 - CONCLUSIONS

Dans l'étranglement multiple, les ruptures de liaisons interchaînes se produisent brutalement et plus nombreuses que dans la striction normale. Il faut y voir là, le résultat d'une interaction liquide-polymère.

Pour que cette interaction soit apparente, il est nécessaire que l'action du liquide organique et de l'étirage soit simultanée. Ce fait est analogue à la création des fissures par une solution de BrLi qui ne peut rompre les liaisons H que si la fibre est soumise à une contrainte.

En s'appuyant sur la nature électrostatique de ces liaisons interchaînes, nous pouvons suggérer les hypothèses suivantes :

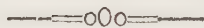
Les liaisons interchaînes près de l'extérieur de la fibre voient leur énergie de cohésion diminuée par la présence d'une polarisation induite provoquée par le champ créé par les atomes du liquide organique. Cette polarisation a pour effet de déplacer le nuage électronique entourant chaque atome de la macromolécule et cette déformabilité se fait au détriment des forces responsables de la cohésion structurale (Van der Waals, résonnance entre cycles aromatiques ou interactions hydrogène).

Cette hypothèse est vérifiée par l'étirage d'une fibre qui a été immergée pendant quelque temps dans un liquide qui peut être de l'eau ou un solvant organique : la force nécessaire pour réaliser cet étirage est de très loin inférieure à celle nécessaire pour l'étirage de la même fibre non immergée dans un liquide. (Chapitre 1). Ce résultat est observé même pour des liquides qui ne sont pas des gonflants du polymère.

Dans le cas d'une immersion prolongée, l'action du liquide est uniforme sur toute la longueur de la fibre, généralement l'étirage se fera sans striction. Mais, si la contrainte est immédiate, seuls quelques points de structure plus faibles à la surface de la fibre verront leur énergie de cohésion diminuée par la présence du liquide : les liaisons interchaînes en de tels points seront les premières rompues et le liquide pourra alors poursuivre son action en profondeur. Il y aura donc une pénétration radiale, perpendiculaire à la contrainte qui se présentera comme une véritable dislocation de structure en divers endroits de la fibre : chaque dislocation forme ce que nous avons appelé la pseudofissure initiale.

Mais, la rupture des liaisons interchaînes crée, le long des chaînes macromoléculaires, des charges électriques; celles-ci peuvent alors être, dans une certaine mesure, neutralisées par la polarité ou la polarisabilité du liquide organique : celui-ci restera dans le polymère tant que la parallélisation des chaînes ne le chassera pas.

A la lumière de ces nouvelles considérations, nous pouvons maintenant expliquer la formation et la propagation des étranglements multiples par étirage des polymères synthétiques dans les agents organiques.



E - CONCLUSIONS GENERALES

E1 - RAPPELS DES PRINCIPALES OBSERVATIONS

Lorsqu'une fibre de polymère synthétique est susceptible de s'étirer à froid en présentant le phénomène de striction, l'étirage dans certains liquides organiques se produit par une multitude d'étranglements.

Ces étranglements présentent une morphologie très différente de celle de la striction normale : en particulier, ils permettent la pénétration d'un colorant si celui-ci est dissout dans le liquide de "craquelures", ce dernier jouant le rôle d'un "véhiculeur" en pénétrant lui-même au niveau du col de l'étranglement. Cette pénétration s'accompagne d'une diminution importante de la charge d'étirage.

Le phénomène est inhibé lorsque le polymère possède une certaine orientation initiale ou lorsque la fibre est "plastifiée" par action de la chaleur ou d'un solvant, gonflant du polymère.

La microscopie électronique montre que la pénétration du liquide n'est pas consécutive à l'apparition de fissures, mais à une brusque diminution de la cohésion moléculaire à l'épaule de l'étranglement. Cette structure peu dense se maintient jusqu'à l'orientation complète des chaînes, puis, une nouvelle structure cristalline se reforme. Un polymère étiré avec un phénomène de craquelures présente un indice de cristallinité plus élevé que le polymère étiré avec striction simple.

Nous avons pu mettre en évidence par des expériences et des observations au microscope électronique que la striction normale s'accompagne, au niveau de la zone en cours d'étirage, d'une rupture des liaisons interchaînes. Cette zone est cependant imprécise et les ruptures semblent peu nombreuses à un instant donné.

Dans l'étranglement multiple, les ruptures interchaînes se produisent brutalement au niveau de l'épaule de l'étranglement; on observe alors un effondrement de la structure, et des observations en lumière polarisée, montrent que l'orientation est obtenue dès cette épaule.

La parallélisation des chaînes étant optimum, la cohésion moléculaire se refait, en donnant une nouvelle structure très cristalline.

E2 - HYPOTHESES SUR LA FORMATION ET LA PROPAGATION DES PHENOMENES

La présence du liquide organique autour de la fibre diminue la cohésion moléculaire près de la surface, par une action électrostatique. Sous l'effet de la contrainte, les liaisons interchaînes seront rompues aux points où la structure moléculaire est la plus faible. En de tels points, rien ne s'opposera à la pénétration du liquide qui poursuivra alors son action en profondeur. Cette pénétration radiale, dans un plan perpendiculaire à la contrainte, forme ce que nous avons appelé la pseudofissure.

La charge d'étirage continuant à augmenter, d'autres points faibles conduiront à d'autres pseudofissures. Mais celles-ci correspondent à des zones où la structure moléculaire a une très faible cohésion, et lorsque le liquide aura atteint le coeur, un véritable effondrement se produira, la charge d'étirage diminuera en même temps que les étranglements se formeront, par étirage à chaque pseudofissure.

Il ne se produira plus de pseudofissures sur les régions non étirées, comprises entre deux étranglements, car la contrainte est devenue insuffisante. Par contre, à l'épaule de chaque étranglement, l'orientation est encore nulle et l'action du liquide est maximum puisqu'il est déjà présent au coeur de la fibre : un phénomène de "dislocation", analogue à celui de la pseudofissure, se produira dans cette région au fur et à mesure de la progression de l'étranglement.

Un autre facteur doit être pris en considération lors de la propagation de celui-ci : c'est l'absorption calorifique à son niveau par le liquide.

En effet, nous savons que c'est grâce à l'élévation de température dans la région proche de la zone en cours d'orientation, que l'étirage à froid des polymères se réalise par striction dans l'air. Si la striction est refroidie par le contact d'une goutte de liquide, un autre étranglement se formera sur une région encore non étirée.

Dans le cas de l'étranglement multiple, la chaleur de l'étirage sera également absorbée par le liquide. L'un d'entre eux ne se propagera préférentiellement aux autres, que si l'épaule, où se rompent les liaisons interchaînes, est le point le plus faible du filament sous tension. Mais en se propageant, l'étranglement rencontrera certainement une nouvelle zone de plus forte cohésion, et ce sera au tour d'un autre étranglement de se propager. Le résultat visible sera pratiquement un étirage simultané par tous les étranglements. La courbe charge/allongement ne restera d'ailleurs pas constante pendant tout l'étirage comme dans le cas de la striction normale, mais remontera progressivement jusqu'au taux naturel d'étirage.

Le liquide pénètre donc dans la fibre au niveau de l'épaule de l'étranglement et se maintient à l'intérieur de la fibre tant que l'orientation n'est pas parfaite. A ce moment, le liquide, qui n'est pas un gonflant habituel du polymère, sera exprimé d'entre les chaînes macromoléculaires, et les liaisons interchaînes pourront alors se reformer pour maintenir la nouvelle structure. Cette recohésion se fait dans les meilleures conditions d'ordre et la cristallisation en est l'issue logique.

Si le liquide contient un colorant dissout, celui-ci pénètre dans la fibre en même temps que le liquide, et il accède intimement dans toutes les régions du polymère. Cette méthode de pénétration entraînera une montée de colorant extrêmement importante.

A quelles caractéristiques physiques doit répondre un liquide responsable de tels phénomènes ?

Nous avons déjà vu qu'il doit présenter une faible tension superficielle. Ceci se conçoit aisément en considérant que cette tension joue un rôle important pour le contact intime entre le liquide et le polymère, et lors de la pénétration en profondeur dans la fibre.

Doit-il posséder une structure électronique précise ? Il est certain que les liquides polaires ayant une faible tension superficielle sont les meilleurs agents de craquelures. Mais certains liquides n'ayant pas de moment dipolaire propre, conduisent à des étranglements multiples. C'est le cas en particulier de l'hexane, du benzène, du tétrachlorure de carbone. Toutefois, nous pouvons remarquer qu'à ces liquides ne correspond jamais une diminution de la charge maximum d'étirage P_1 , par rapport à celle obtenue par étirage normal dans l'air. Ils ont donc peu d'influence sur l'énergie des forces de liaisons interchaînes. Mais celles-ci étant rompues par la contrainte, ils pourront cependant pénétrer et se fixer dans le polymère grâce à leur polarisabilité.

Les liquides de craquelures ne doivent pas être des gonflants forts du polymère. Car, si c'est le cas, la pénétration sera uniforme dans toute la fibre et les ruptures interchaînes seront dues à la seule action du liquide et non à la contrainte. L'étirage se fera plutôt comme un fluage homogène le long du filament.

La conductibilité thermique peut avoir une certaine importance dans la morphologie des phénomènes, mais tous les liquides ont une conductibilité du même ordre de grandeur. Toutefois, c'est ce facteur qui est responsable de l'étirage par striction simple dans la vapeur des agents organiques. En effet, la conductibilité thermique des gaz (10 fois plus faible que celle des liquides) est insuffisante pour évacuer la chaleur dégagée par l'étirage et empêcher ainsi la striction normale de se produire.

En résumé, pour qu'un liquide soit un excellent agent de craquelures, il faut surtout qu'il ait une faible tension superficielle et qu'il ne soit pas un agent gonflant du polymère.

E3 - APPLICATION DES PHENOMENES

E31 - PENETRATION DES COLORANTS

Ce mode d'étirage permet la pénétration dans un polymère de n'importe quel corps dissout dans le liquide de craquelures. Le brevet de la Société Du Pont de Nemours utilise ce phénomène pour la teinture des fibres en polymère synthétique. Nous avons vu, que nous pouvions augmenter dans de larges proportions la rétention de colorant en pratiquant un étirage discontinu; la pénétration est alors uniforme le long de la fibre.

Ce mode de teinture peut être surtout intéressant pour des polymères, comme le polypropylène, difficiles à teindre par les moyens habituels. Mais, "l'unisson" de coloration est cependant assez mauvais, et d'autre part, les ruptures en cours d'étirage sont extrêmement nombreuses dès que la vitesse d'étirage augmente (10 m/mn). Les fibres ainsi étirées présentent des propriétés mécaniques peu intéressantes pour un usage textile. En particulier la charge de rupture est inférieure d'environ 30 % à celle d'une fibre étirée normalement dans l'air, et l'allongement à la rupture peut atteindre 100 à 200 % après le taux d'étirage naturel. Par contre, un crin étiré dans un liquide de craquelures possède une souplesse remarquable.

Nous devons signaler que le brevet du Pont de Nemours relatif à ce mode de teinture a été abandonné dans le domaine public un an après sa déposition.

E32 - ETUDE DE LA STRUCTURE DES POLYMERES SYNTHETIQUES

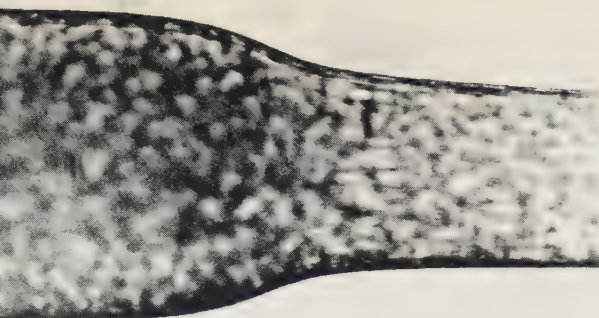
Mais, ce mode d'étirage peut être très intéressant pour l'étude de la structure des polymères puisque les phénomènes sont directement liés aux changements structuraux au cours de l'orientation moléculaire. La teinture par un "colorant électronique" peut être faite suivant les méthodes classiques, ou en utilisant le mode de pénétration provoqué par l'étirage dans les liquides de craquelures. Des coupes, observées au microscope électronique, doivent révéler les changements structuraux au niveau de l'étranglement. Nous avons défini à quelles caractéristiques devait répondre un tel colorant.

Cette étude s'est efforcée de mettre en évidence les mécanismes d'un phénomène nouveau que la littérature a mentionné, sans en citer les raisons.

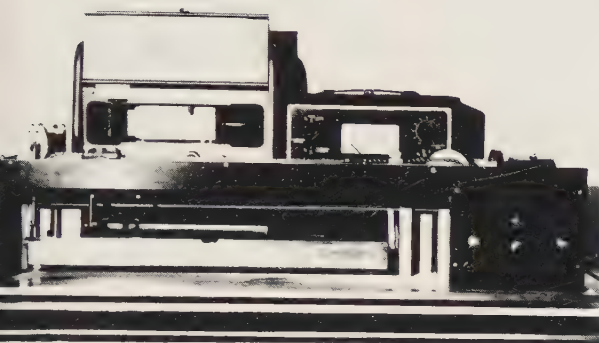
Pour essayer de connaître les facteurs qui le régissent, nous avons dû employer de nombreuses techniques différentes : dynamométrie, microscopies optique et électronique, infra-rouge, diffraction des rayons X. Nous avons vu que chaque technique trouvait sa place dans une recherche orientée vers l'aspect moléculaire du problème : la structure des hauts polymères synthétiques semi-cristallins.

L'étirage n'est qu'un cas particulier de la rhéologie des composés macromoléculaires et d'autres phénomènes comme par exemple le fluage, la relaxation, et même la rupture, doivent trouver dans ce travail préliminaire une nouvelle voie d'accès.

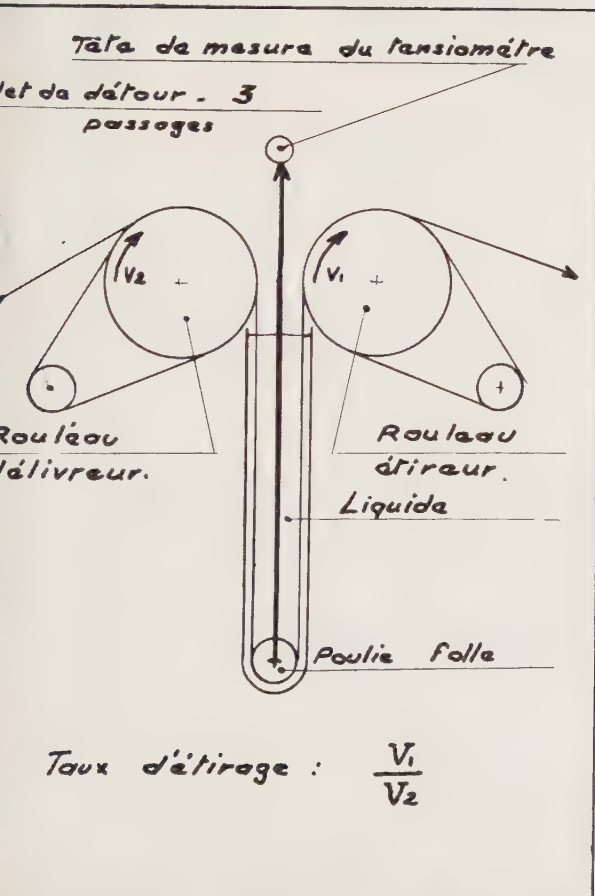
En effet, jusqu'à présent, les équations rhéologiques d'état se contentent de relier les contraintes aux déformations ou aux vitesses de déformations au moyen de paramètres (module, coefficient de viscosité, par exemple, temps de relaxation, temps de retardation, etc...) dont la signification physique est loin d'être toujours évidente. L'emploi simultané des techniques mises aujourd'hui à notre disposition nous permet d'appréhender les mécanismes élémentaires de la déformation et de ce point de vue; nous pouvons peut-être espérer que ce travail constituera une base de départ dans l'étude des corrélations existant entre ces mécanismes et les paramètres classiques utilisés en rhéologie.



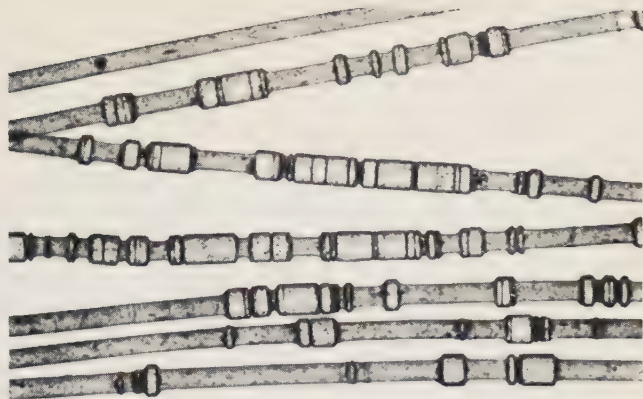
Ph:1 - Etirage par stiction - Crin 66-25/100



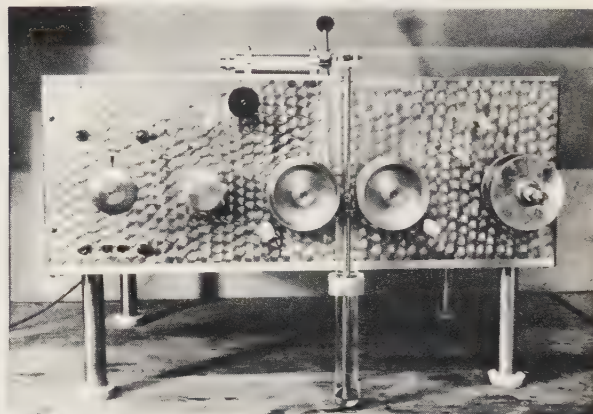
Ph:3 - Extensiomètre.



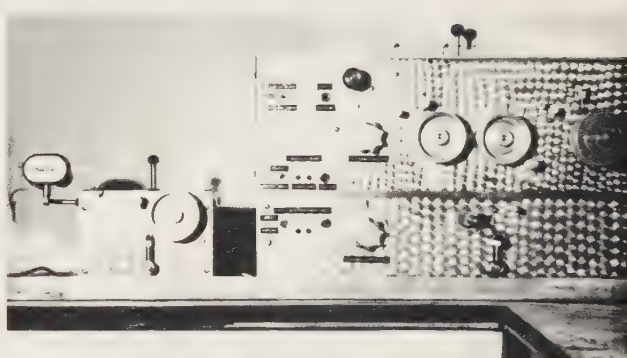
Ph:5 Principe du banc d'étirage "continu"



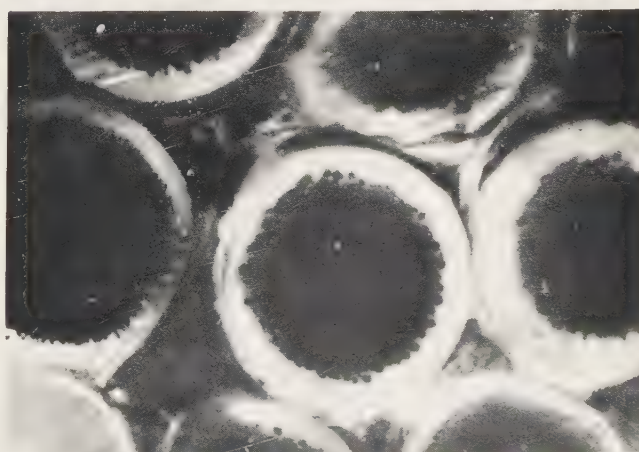
Ph:2 - Etirage par étranglements multiples.
Fils textiles T.G. - 22 μ -



Ph:4 - Banc d'étirage "continu"



Ph:6 - Banc d'étirage "discontinu"



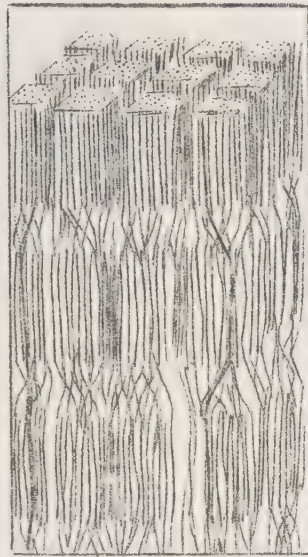
Ph:7 - Effet lacunaire

G = 300

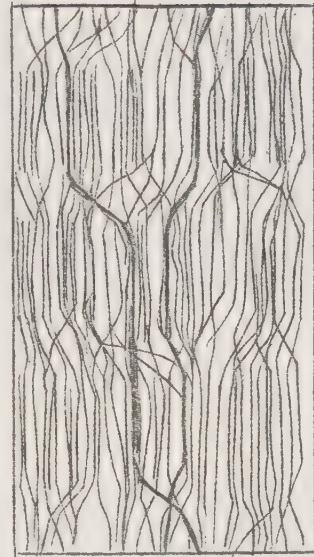
STRUCTURE FIBRILLAIRE DES FIBRES



Ancienne conception



Modèle de HESS

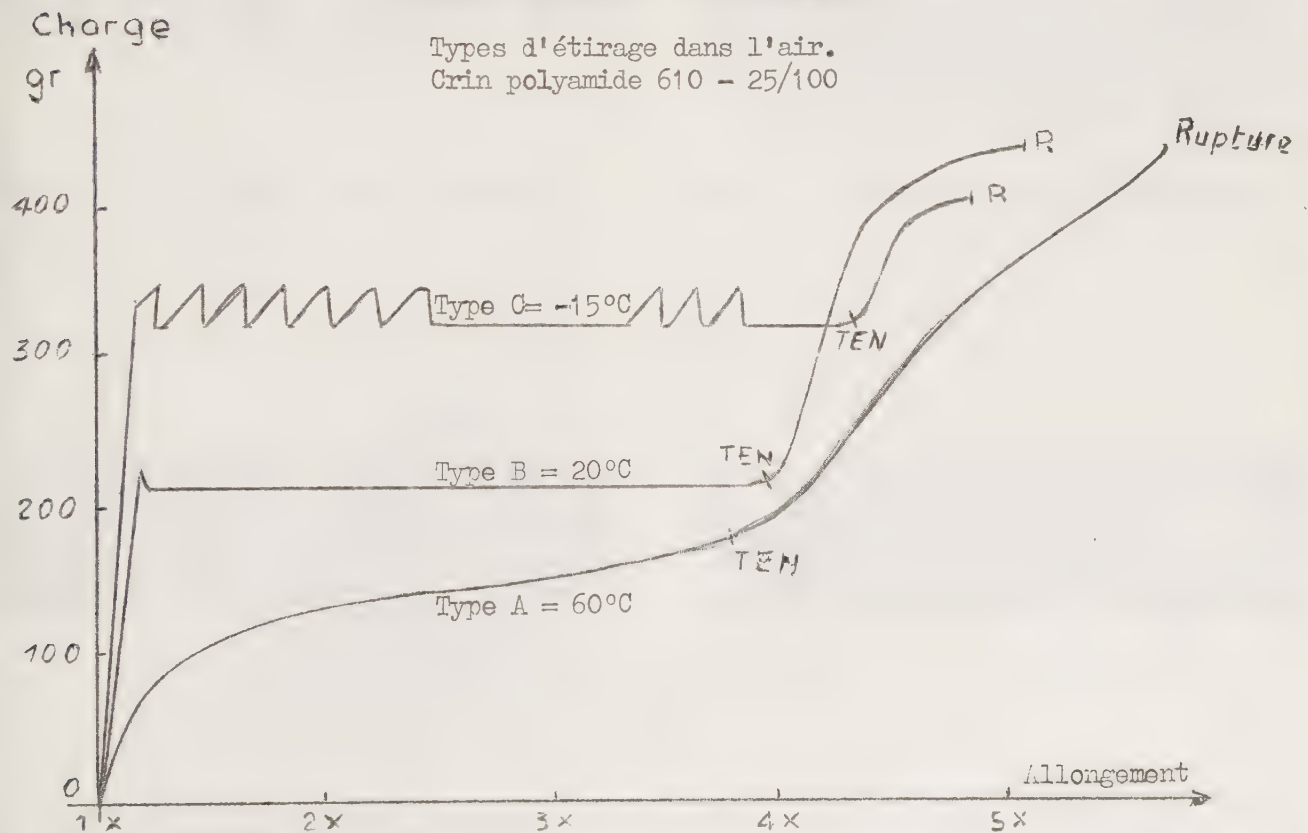


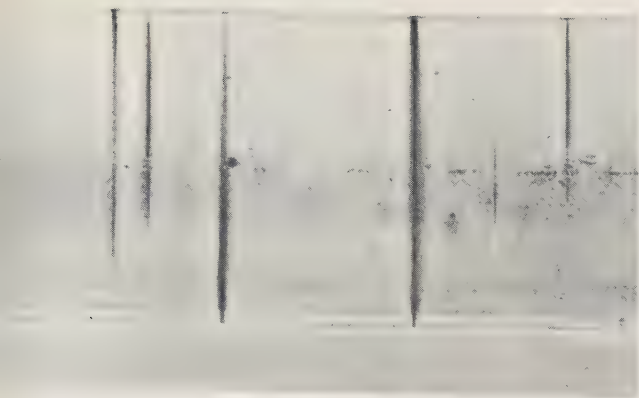
Micelles frangées

SCHEMAS PROPOSES

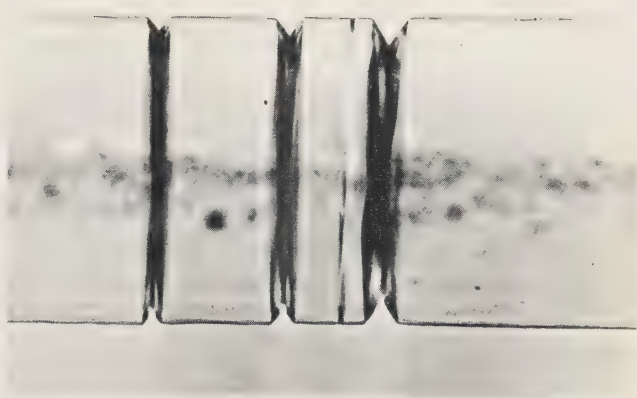
COURBES CHARGE - ALLONGEMENT

Types d'étirage dans l'air.
Crin polyamide 610 - 25/100

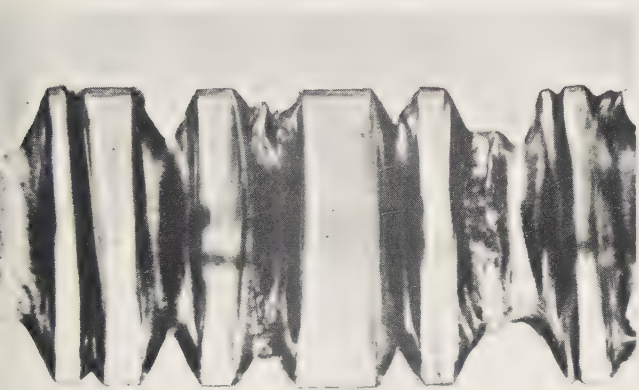




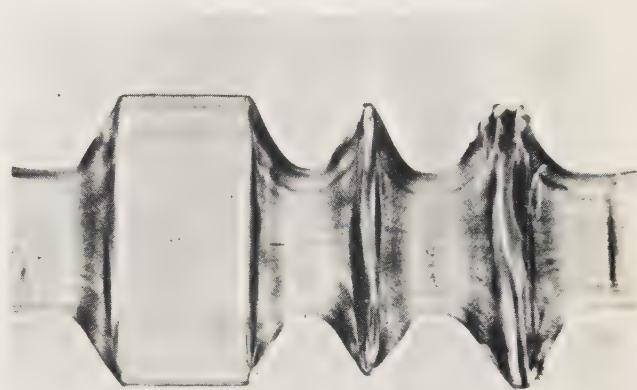
Ph:8 - Etirage:10% - (1,10 X)



Ph:9 - Etirage:20% - (1,20 X)



Ph:10 - Etirage:40% - (1,40 X)



Ph:11 - Etirage:150% - (2,50 X)



Ph:12 - Etirage:250% - (3,50)



Ph:13 - Etirage:300% - (4,00 X)

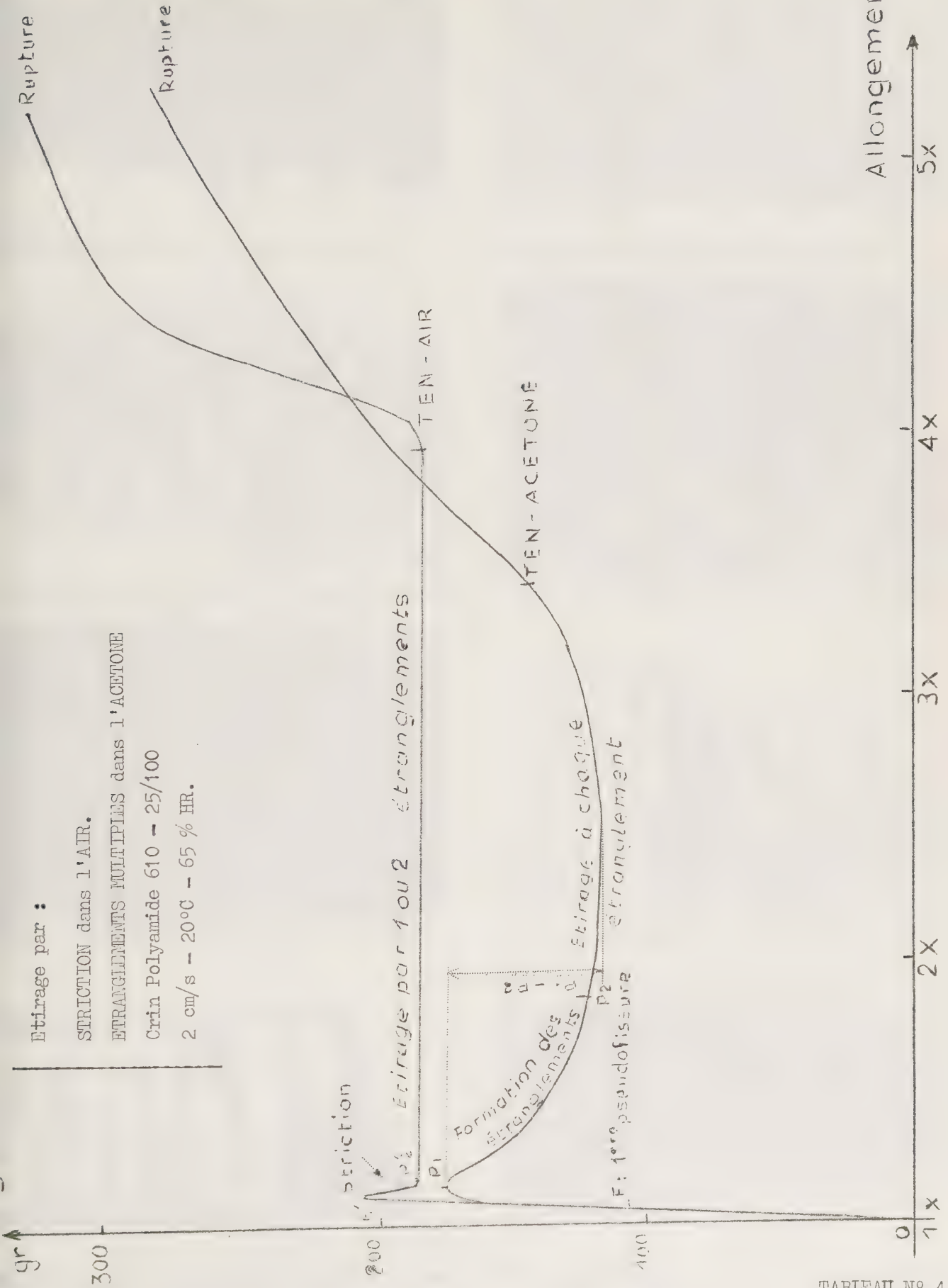
Etirage par :

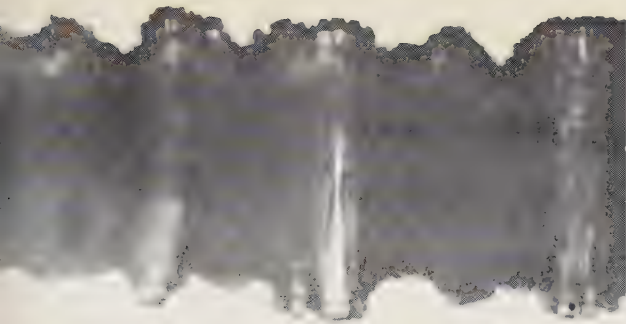
STRICTION dans l'AIR.

ETRAINGLEMENTS MULTIPLES dans l'ACETONE

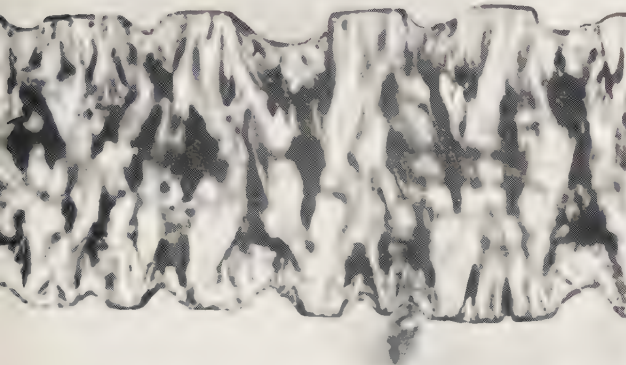
Crin Polyamide 610 - 25/100

2 cm/s - 20°C - 65 % HR.

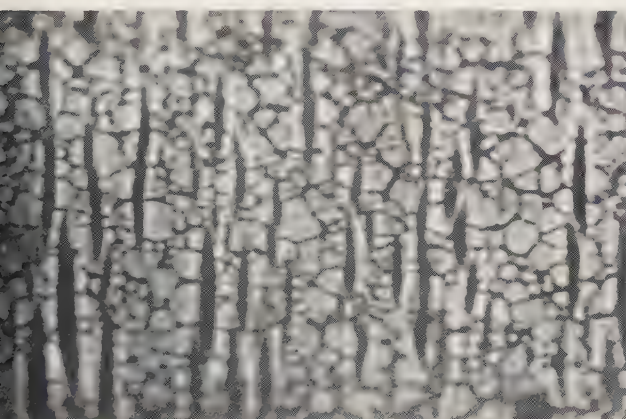




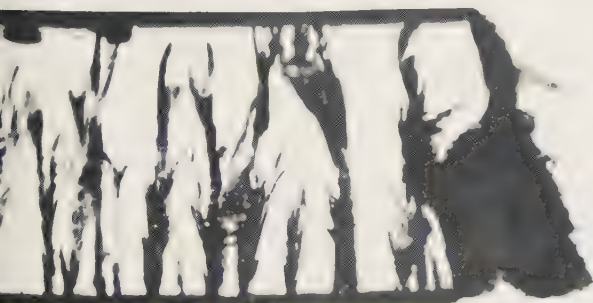
Ph:14_Etranglements très nombreux.



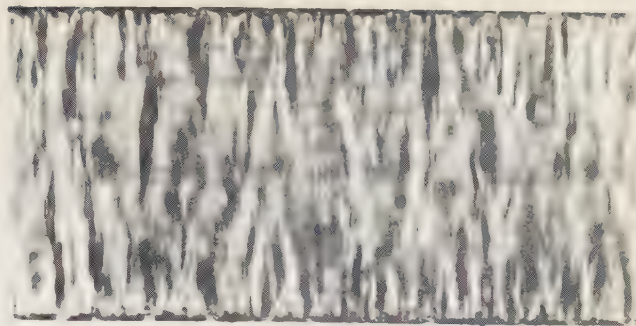
Ph:16_Crin 66_Craquelures par étirage dans CS₂ - G=160 fois.



Ph:18_Crin 66_ "Pseudofissures" - G=350 -



Ph:20_Rupture d'un crin TG par étirage dans l'acétone.



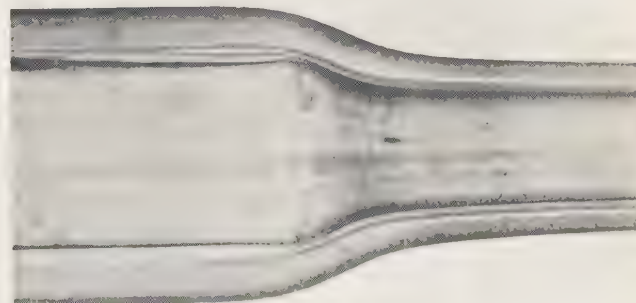
Ph:15_Crin 66_ "Pseudofissures initiales".



Ph:17_Crin 66_Structure de la peau - G=1500



Ph:19_ "Pseudofissures" et striction - G=160



Ph:21_Etirage d'un crin TG cristallisé dans l'acétone. Tableau:5

COURBES CHARGE / ALLONGEMENT

Etirage dans l'air et les liquides organiques

POLYESTER - POLYAMIDE 66

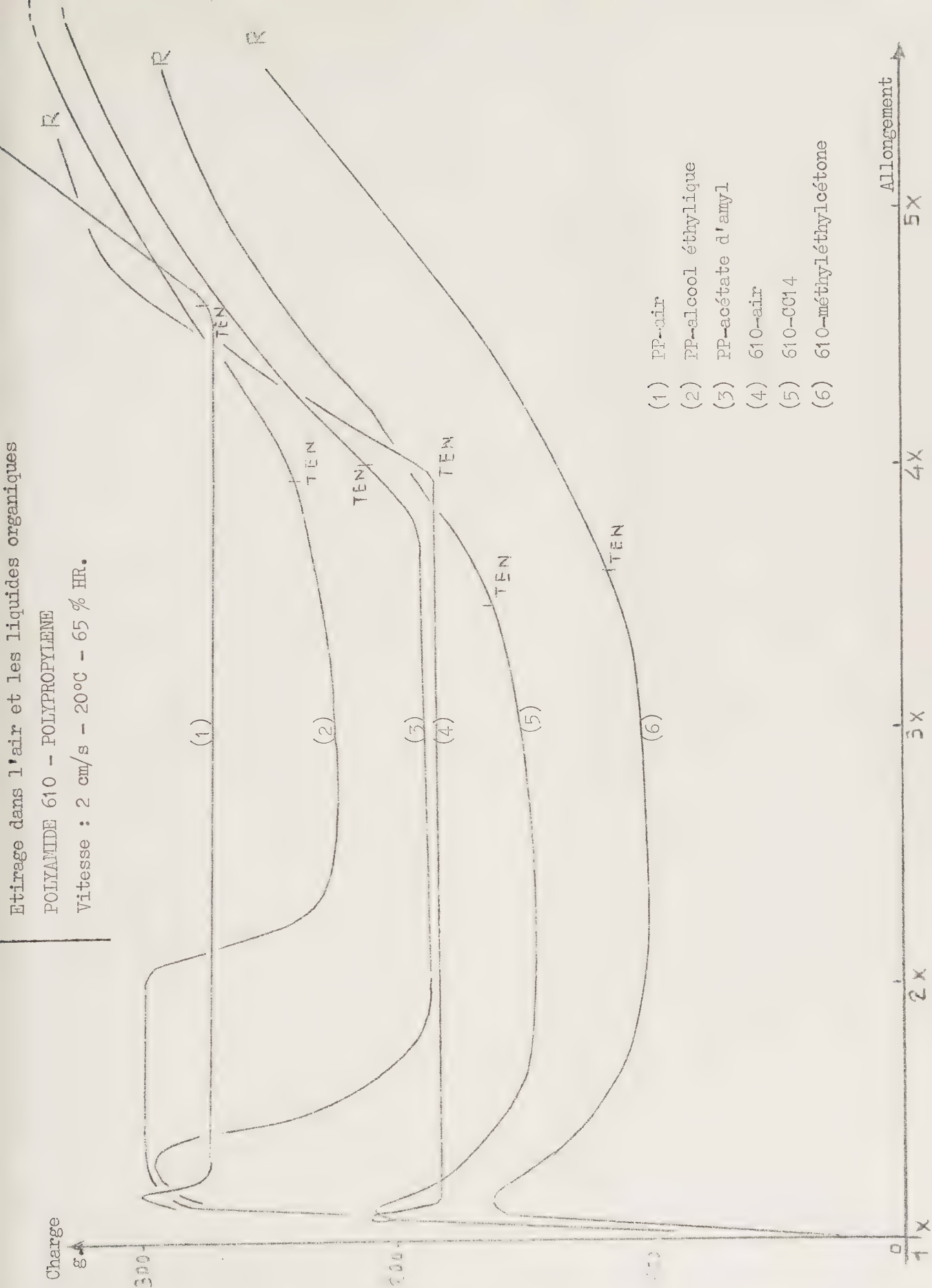
Vitesse : 2 cm/s - 20°C - 65 % HR.



Etirage dans l'air et les liquides organiques

POLYAMIDE 610 - POLYPROPYLENE

Vitesse : 2 cm/s - 20°C - 65 % HR.



TABEAU N° 6b

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Crin polyamide 610 - 25/100

Etirage dans l'ACETONE

Vitesse : 2 cm/s - 65 % HR.



Charge

g.

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

Crin polyester TG - 25/100

Etirage dans $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

2 cm/s - 20°C - 65 % HR.



Allongement

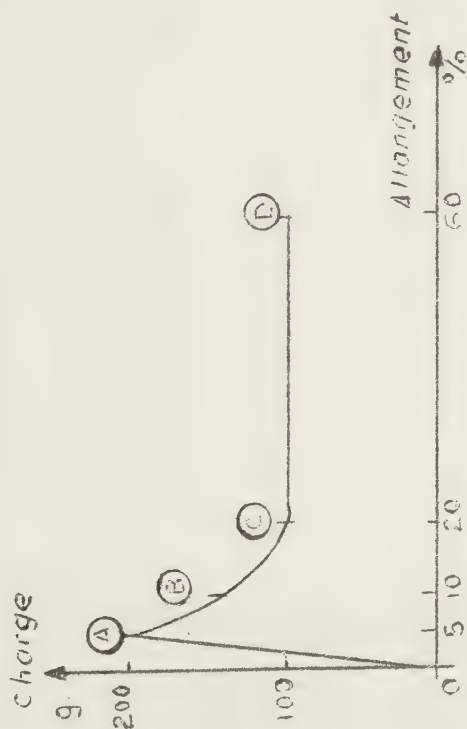
3x

2x

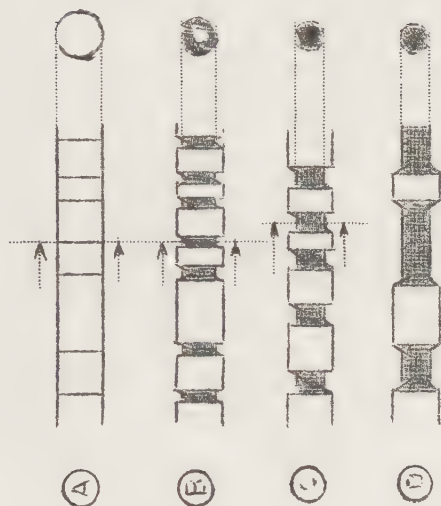
1x



ETIRAGES

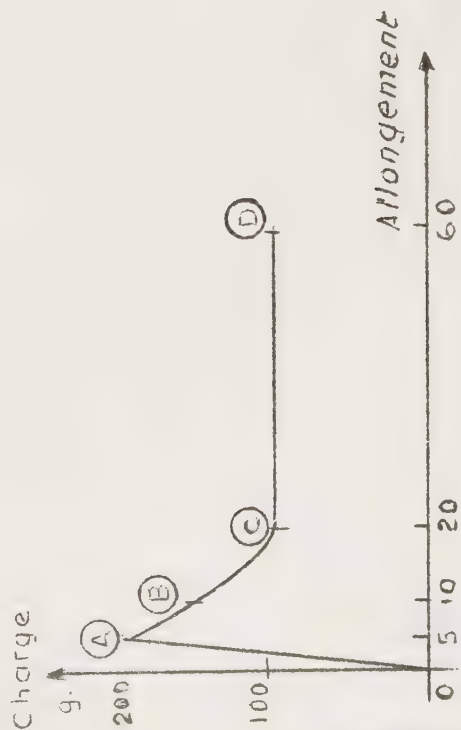


PROFILS

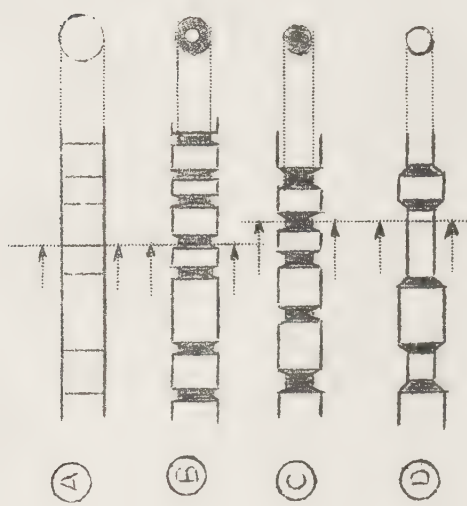


COUPES

Echantillons étirés dans un bain de CRAQUELURES contenant le COLORANT.



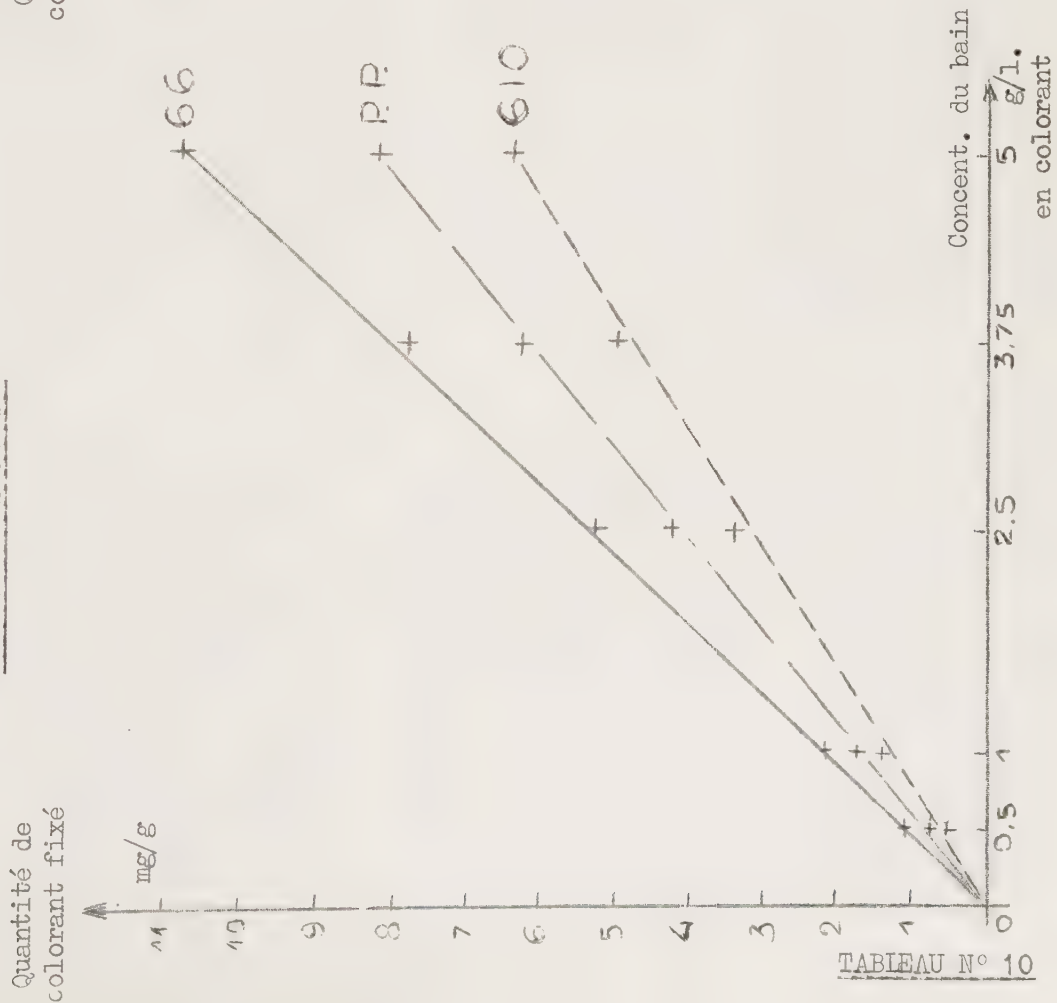
Echantillons étirés dans un bain de CRAQUELURES puis immergés dans un bain contenant l'agent de CRAQUELURES et le COLORANT.



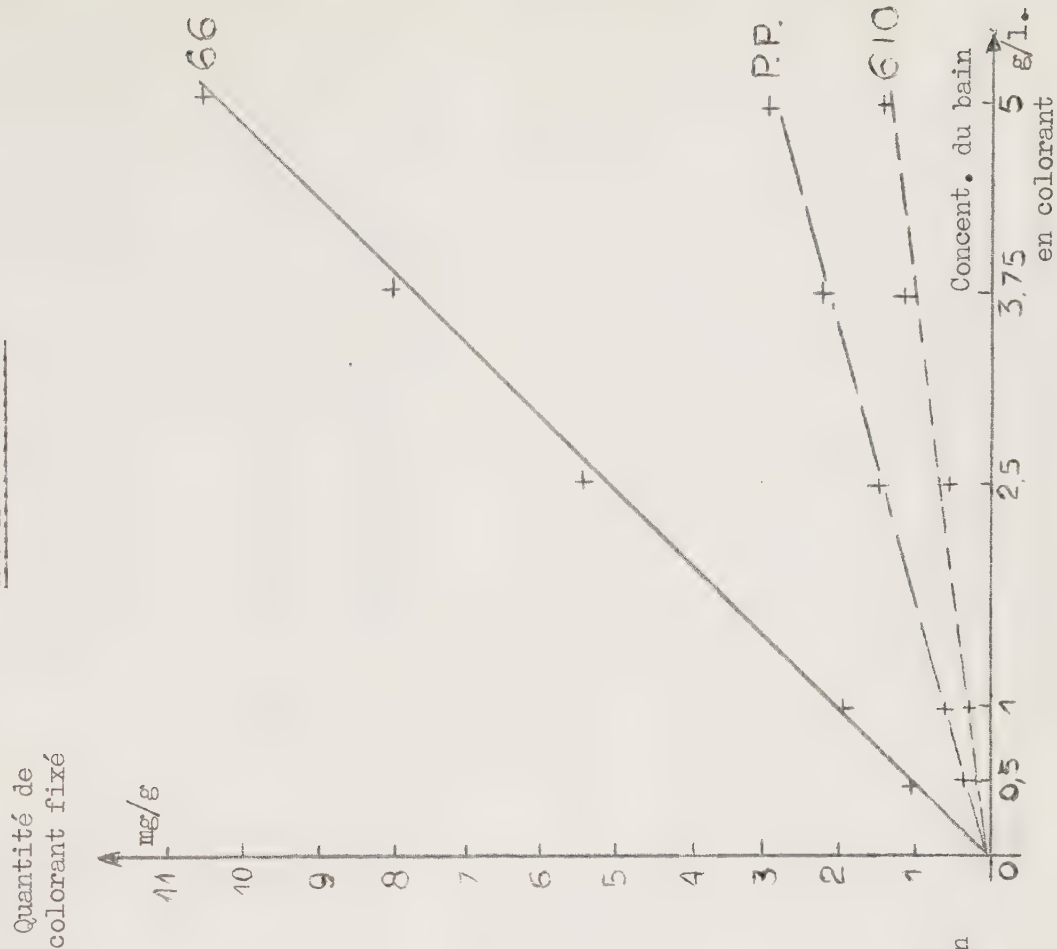
Bain de craquelures : Acétone + Colorant.

Vitesse d'étirage : 1,5 m/s - 20°C - 65 % HR.

ETIRAGE DISCONTINU

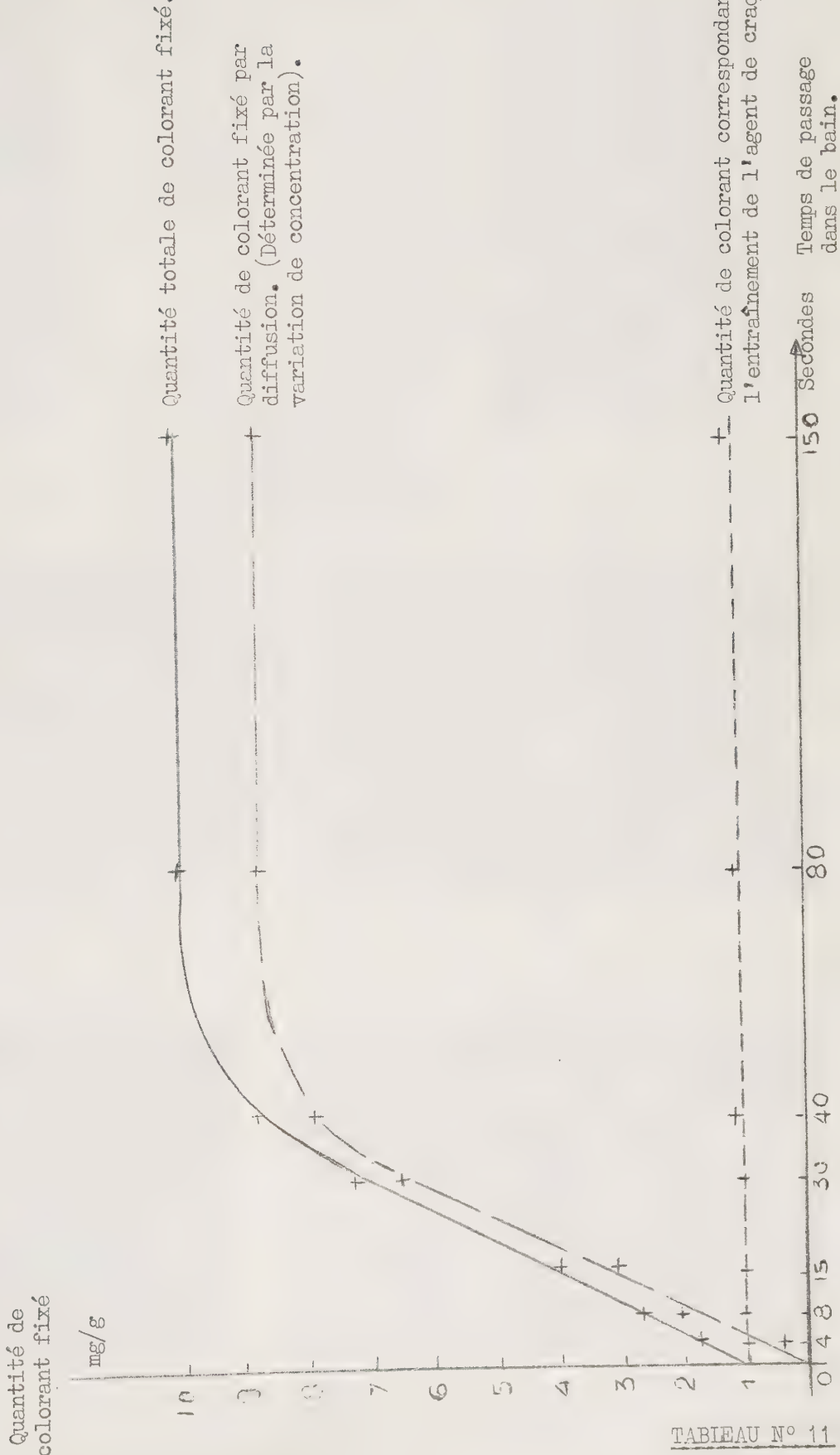


ETIRAGE CONTINU



INFLUENCE DU TEMPS DE PASSAGE DANS LE BAIN

Bain de craquelures : Diméthyl sulfoxyde + 5 g/l de colorant.
 Crin : Polyamide 66 - 25/100ème.
 20°C - 65 % HR.
 Résultats déterminés pour 1 g. de fibre.



TABIEAU N° 11



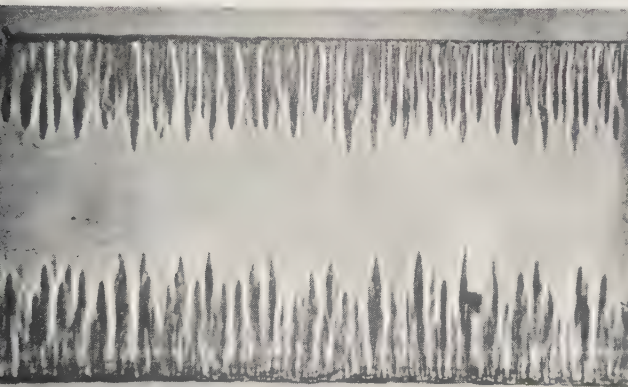
Ph: 22 - Fissures sur plaque polyester TG - $G=0,7$



Ph: 23 - Crin TG - 100/100 μ m
Etirage dans CH_3CH_2OH de 10%
Coupe longitudinale - $G=150$



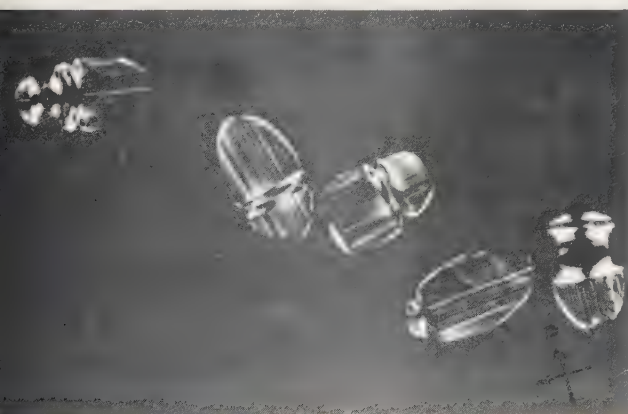
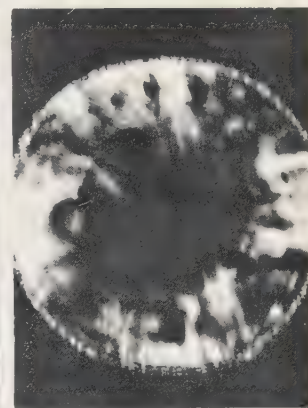
Ph: 24 - Crin TG - 100/100 μ m
Etirage dans CH_3CH_2OH de 10%
Coupe transversale - $G=150$



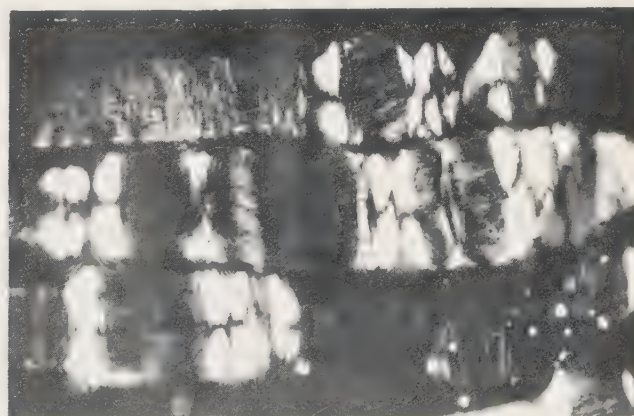
Ph: 25 - Crin 6.6 - 25/100 μ m - Etirage dans
 CH_3CH_2OH de 30% - Coupe L. - $G=200$



Ph: 26 - Crin 6.6 - Coupes transversales -
a) Lumière normale - b) Lumière polarisée



Ph: 27 - Crin TG - 25/100 μ m - Etranglements
multiples - lumière polarisée - Coupes à 45°



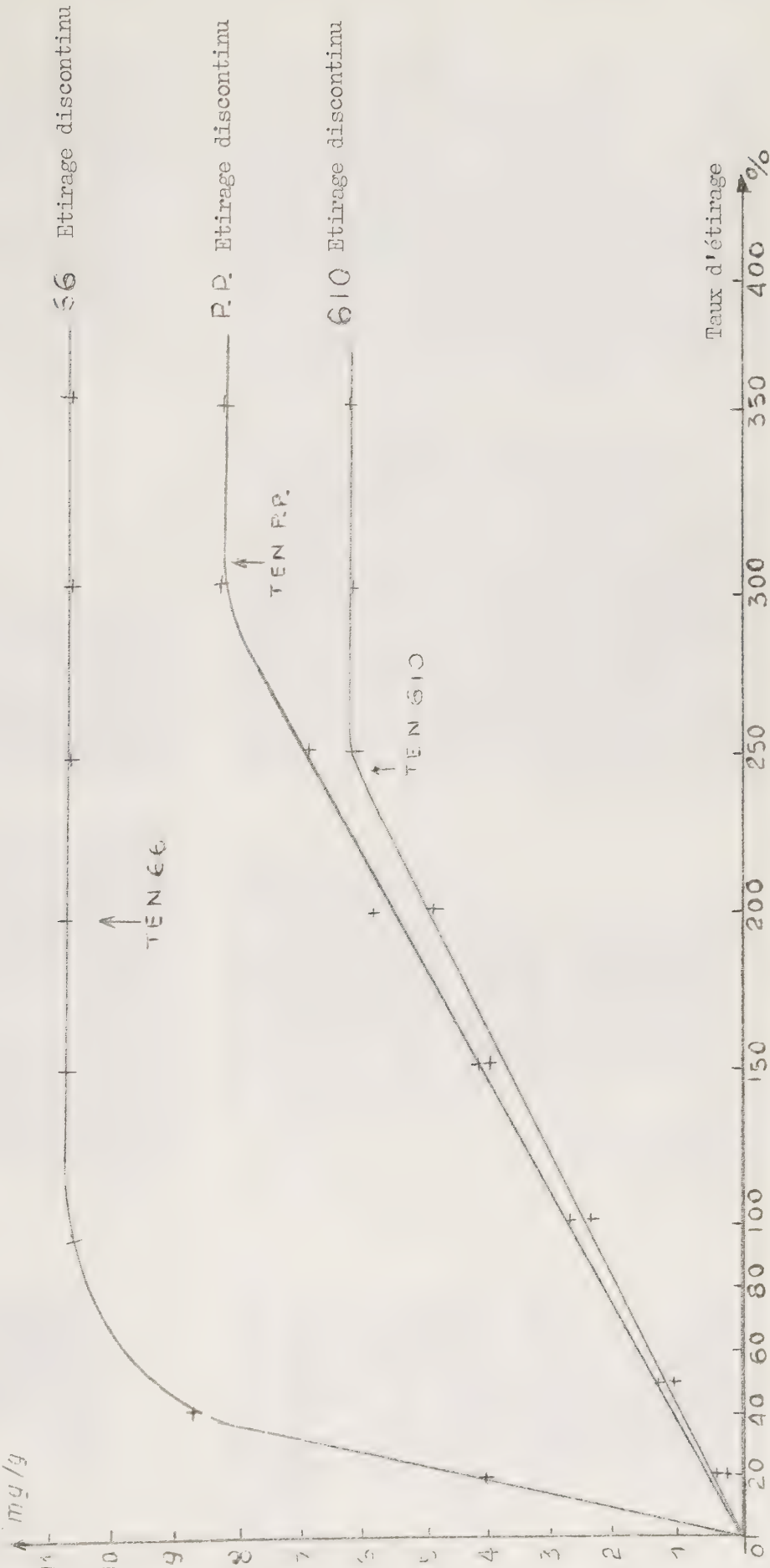
Ph: 28 - Fils TG - 22 μ - Lumière polarisée -
Coupes L. sur étranglements multiples - $G=750$

INFLUENCE DU TAUX D'ETIRAGE SUR LA RETENTION DU COLORANT.

Bain de craquelures : Acétone + 5 g/l de colorant.

Vitesse d'étirage : 1,5 m/s - 20°C - 65 % HR.

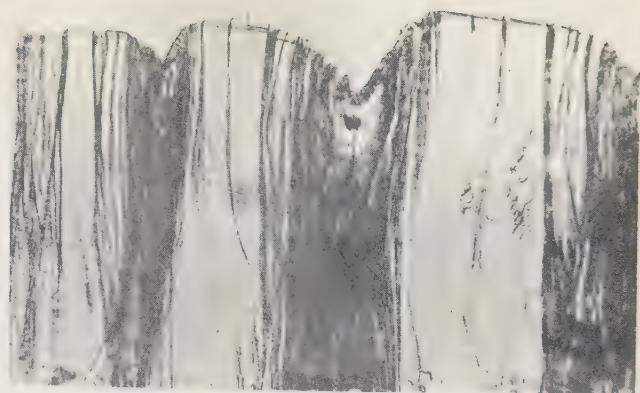
quantité de
colorant fixé
mg/g



TABEAU N° 13



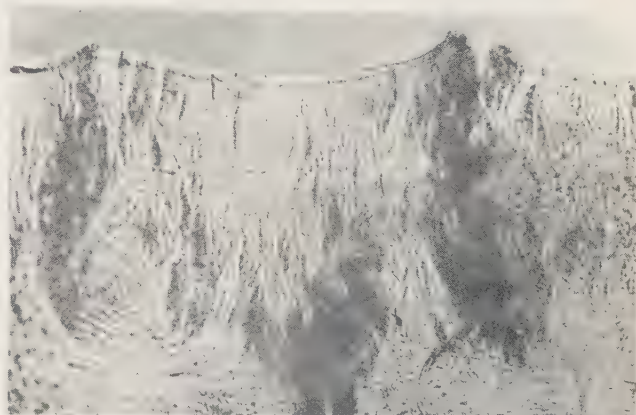
Ph: 29 - TG - Coupe L. - Etirage de 20% - G=150



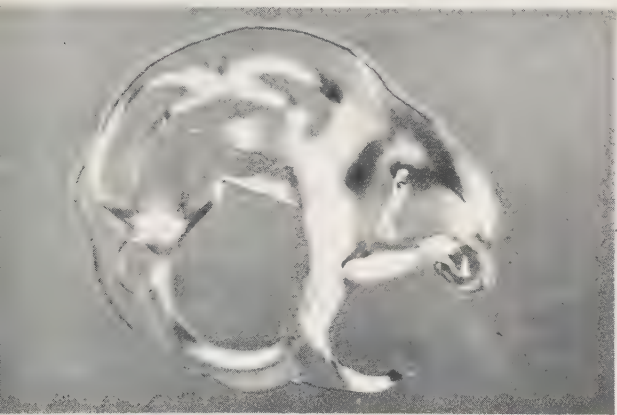
Ph: 30 - TG - Coupe L. - Etirage de 100% - G=150



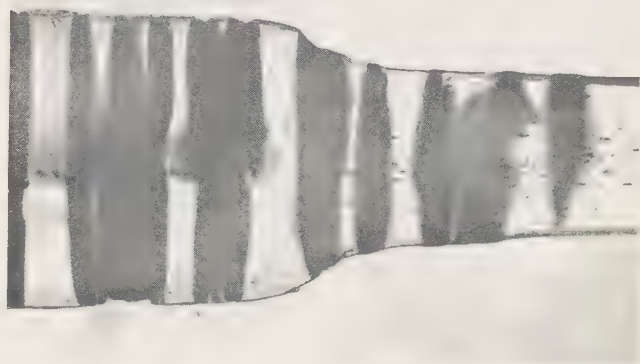
Ph: 31 - TG - Coupe L. - Etirage de 250% - G=150



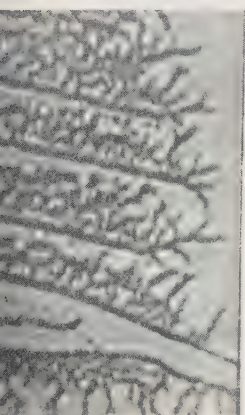
Ph: 32 - TG - Coupe L. - Etirage de 300% - G=150



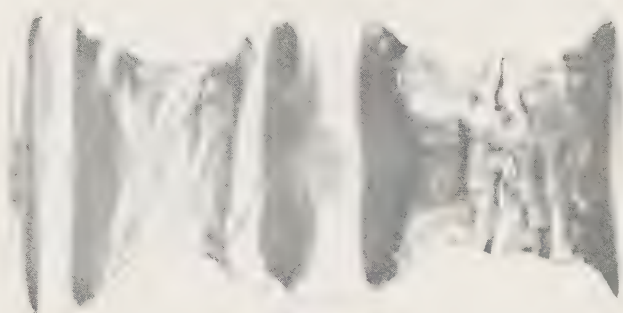
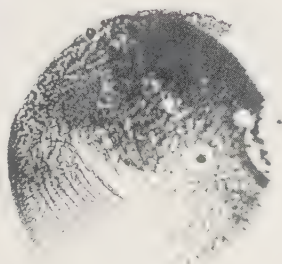
Ph: 33 - Polypropylène éclaté - Coupe T - G=75



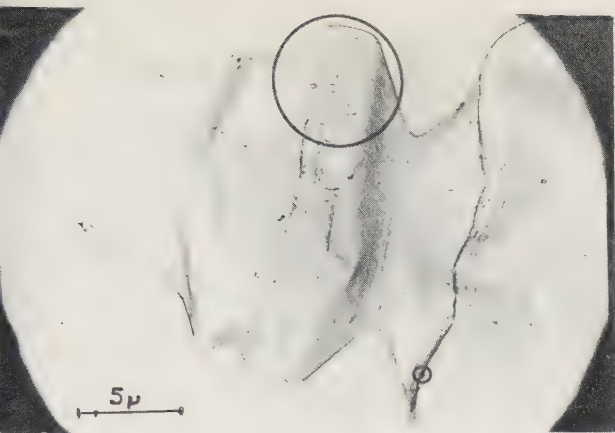
Ph: 34 - Etirage continu. Effet lacunaire - G=150



Ph: 35 - Coupes T sur l'effet lacunaire - G=150 et 1000



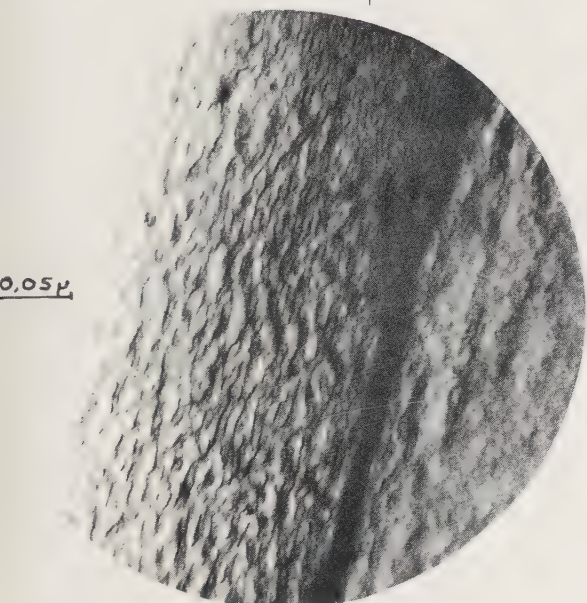
Ph: 36 - Etirage continué dans l'air - G=150



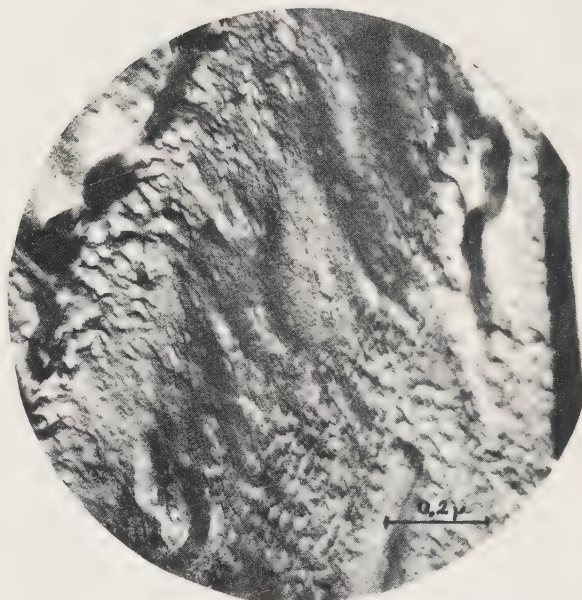
Ph: 37 - $G = 2.600$



Ph: 39 - $G = 12.500$



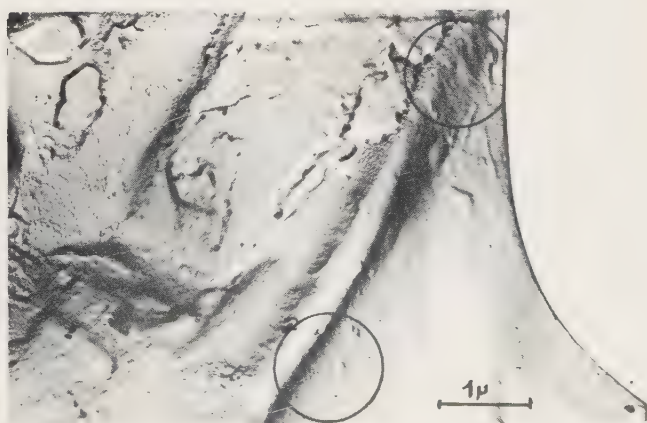
Ph: 38 - $G = 200.000$



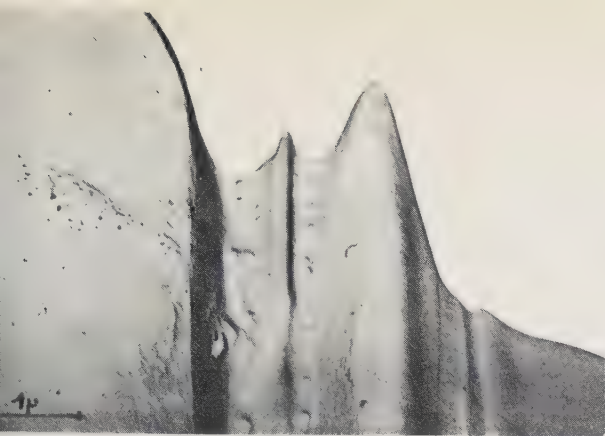
Ph: 42 - $G = 70.000$



Ph: 41 - $G = 70.000$



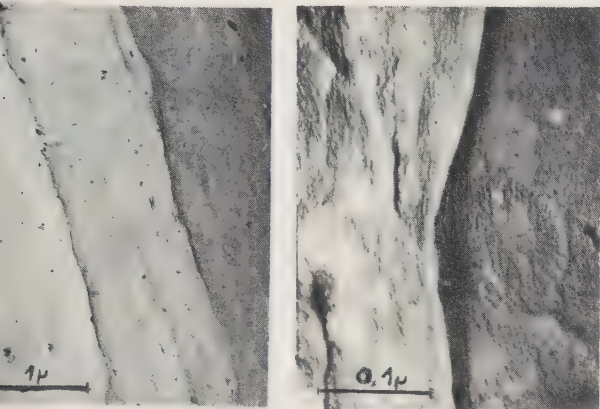
Ph: 40 - $G = 12.500$



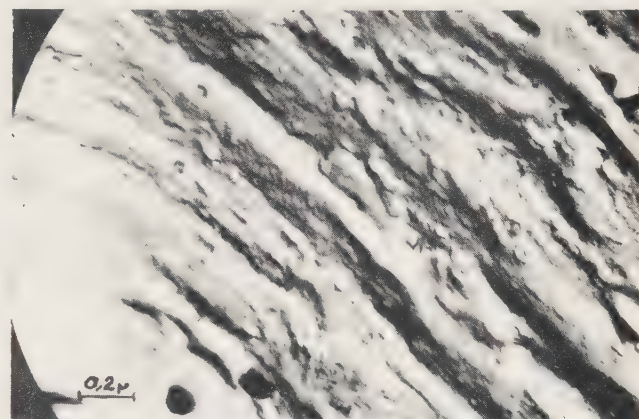
=43 - $G = 12.500$



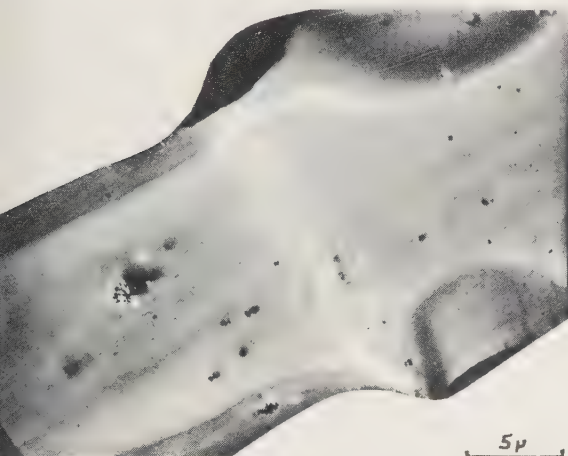
Ph:44 - $G = 20.000$



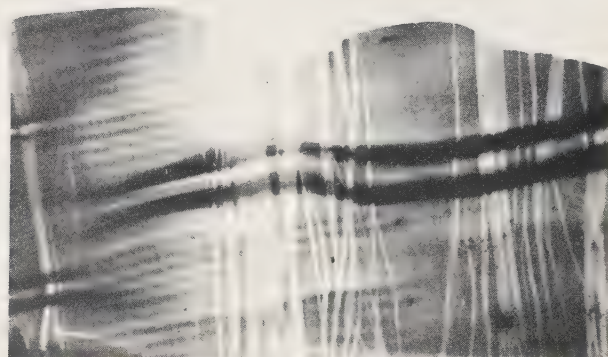
:45 - Polypropylène - $G = 12.500$ et 150.000



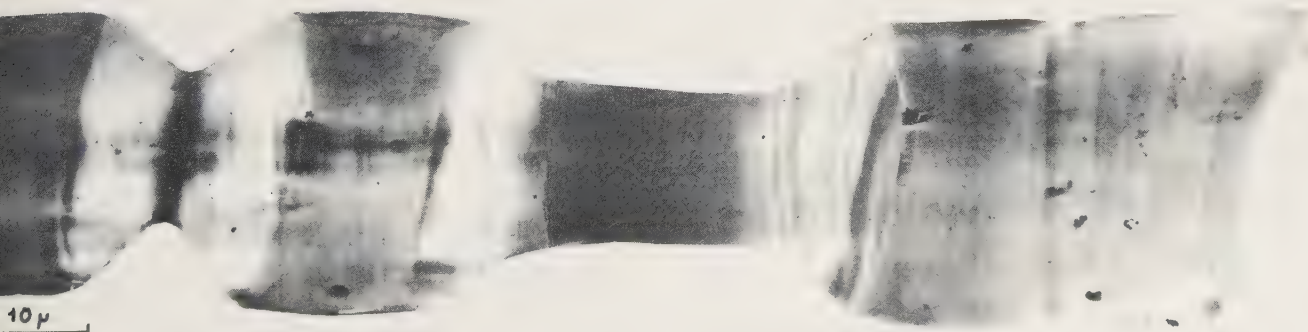
Ph:46 - Polyamide 66 - $G = 35.000$



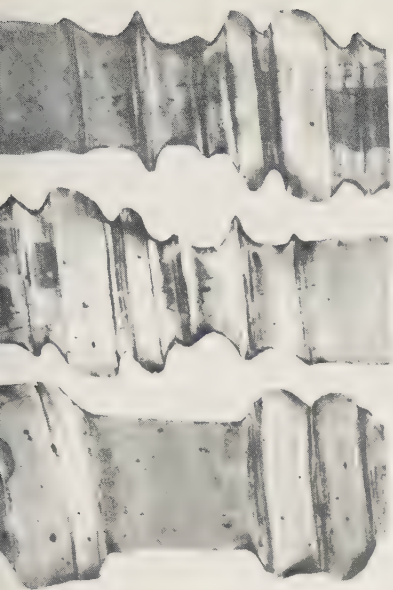
:47 - Striction normale - $G = 2500$



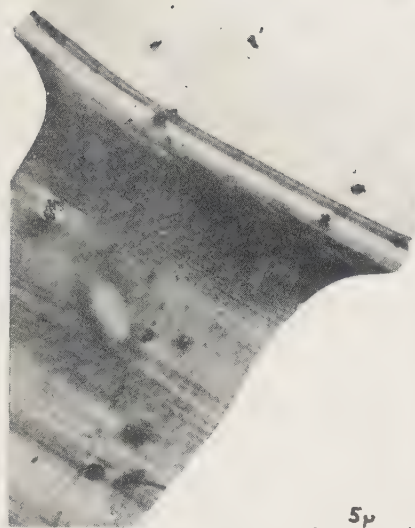
Ph:48 - Crin polyester - $G = 2500$



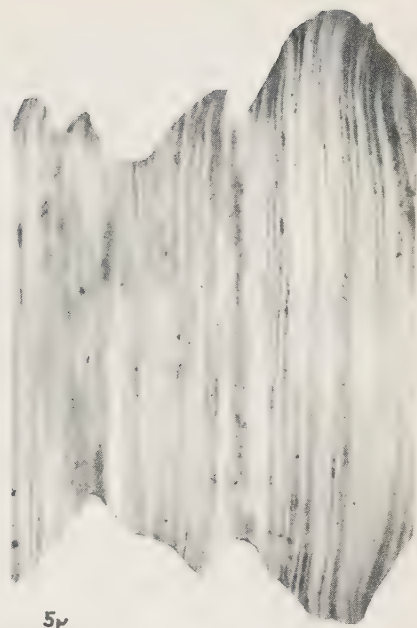
:49a-49b - Coupes longitudinales - Fil polyester T.G. de 22μ . $G = 1600$



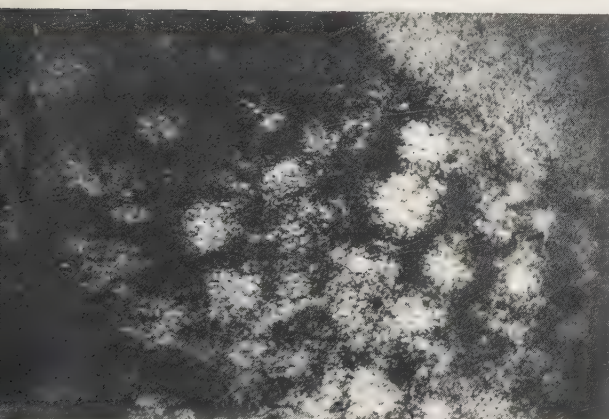
Ph:50 - $G = 1000$



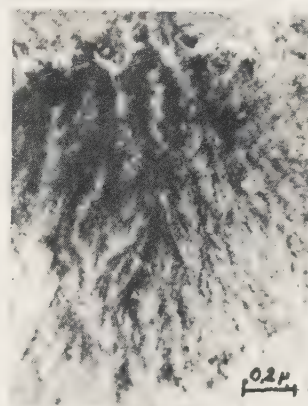
Ph:51 - $G = 2600$



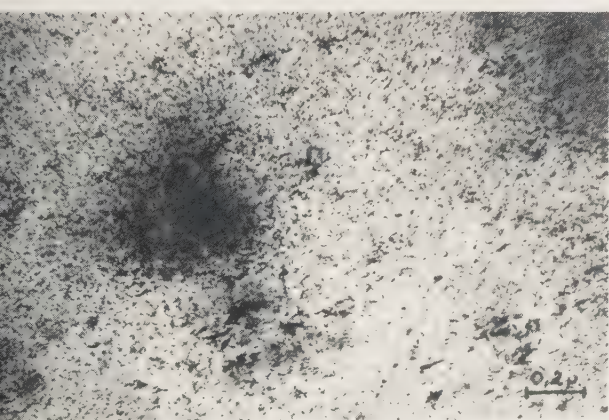
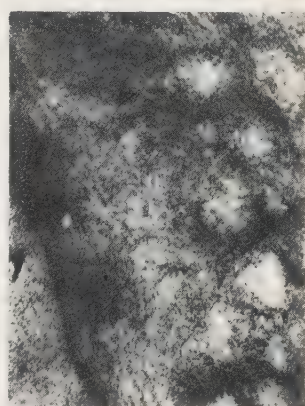
Ph:52 - Polypropylène - 2600



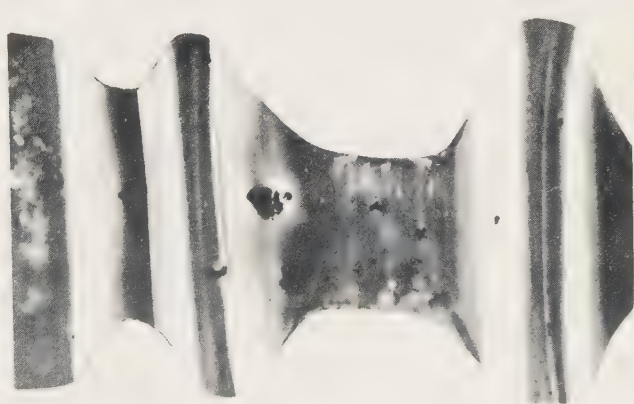
Ph:53 - Coupe T. Polypropylène - $G = 35.000$



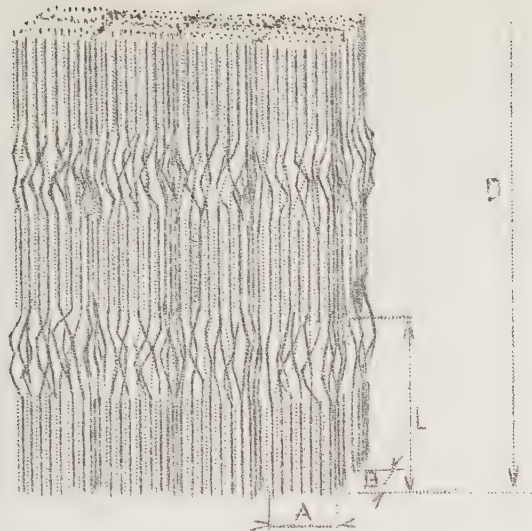
Ph:54 - Coupes T. Polyester - $G = 35.000$



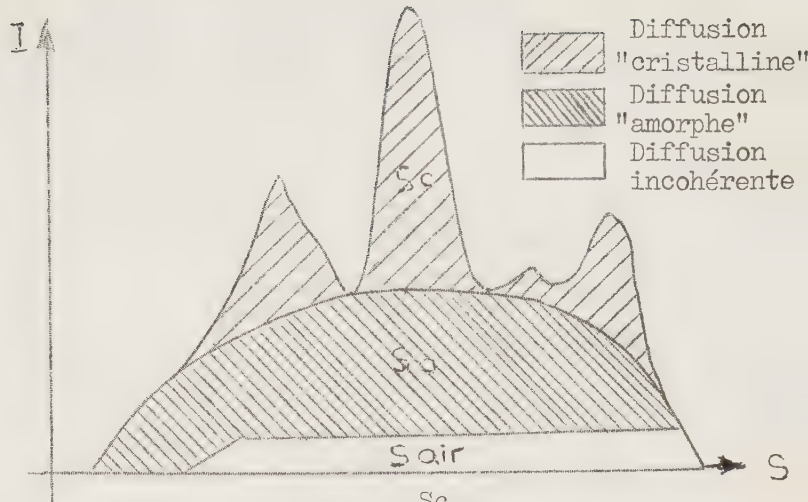
Ph:55 - Coupe T. - $G = 35.000$



Ph:56 - Coupe L. Polyester - $G = 2.000$



Modèle de HESS



$$Kx = \frac{S_c}{S_c + S_a + S_{air}}$$

Schéma 2

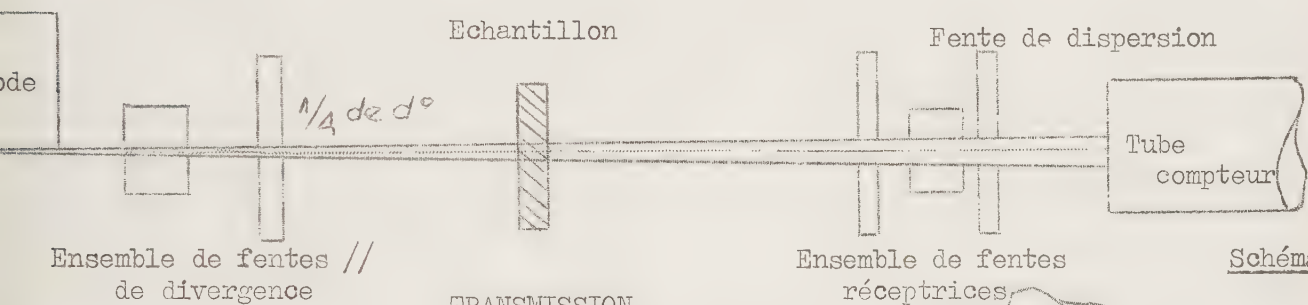
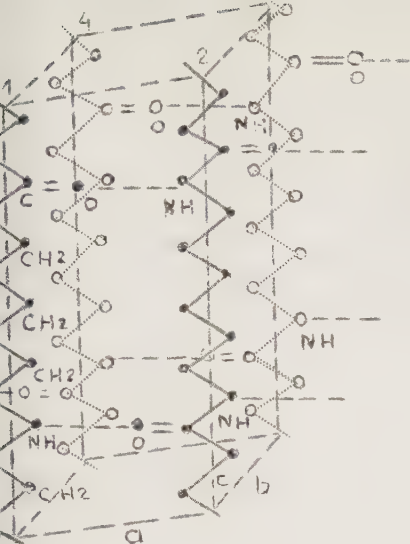


Schéma 3



Schéma 4

POLYAMIDE 66



Dimensions de la maille

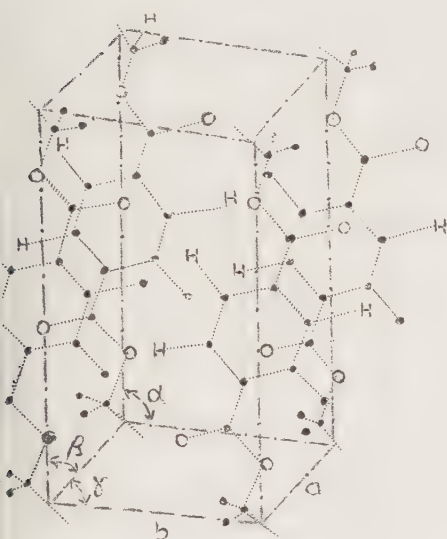
$a : 5,00 \text{ \AA}$
 $b : 4,17 \text{ \AA}$
 $c : 17,3 \text{ \AA}$

Angles de la maille

$\alpha : \vec{b}, \vec{c} = 81^{\circ}11'$
 $\beta : \vec{c}, \vec{a} = 76^{\circ}23'$
 $\gamma : \vec{a}, \vec{b} = 63^{\circ}8'$

Plans principaux

$b, c : 100$
 $a, c : 010$
 $a, b : 001$



POLYESTER T.G.

Dimensions de la maille

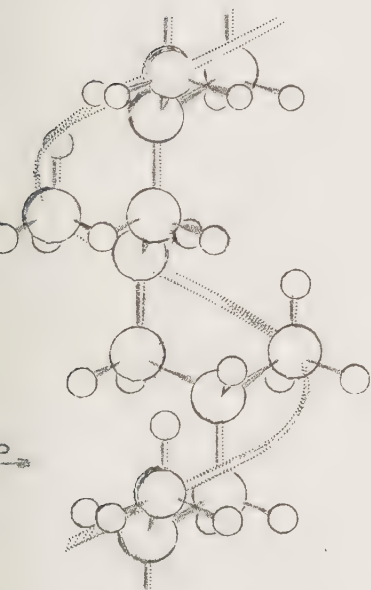
$a : 4,56 \text{ \AA}$
 $b : 5,94 \text{ \AA}$
 $c : 10,75 \text{ \AA}$

Angles de la maille

$\alpha : \vec{b}, \vec{c} = 98^{\circ}30'$
 $\beta : \vec{c}, \vec{a} = 118^{\circ}$
 $\gamma : \vec{a}, \vec{b} = 112^{\circ}$

Plans principaux

$b, c : 100$
 $a, c : 010$
 $a, b : 001$
 plan des cycles : $1\bar{1}0$



POLYPROPYLENE

Dimensions de la maille

$a : 6,65 \text{ \AA}$
 $b : 20,92 \text{ \AA}$
 $c : 6,50 \text{ \AA}$

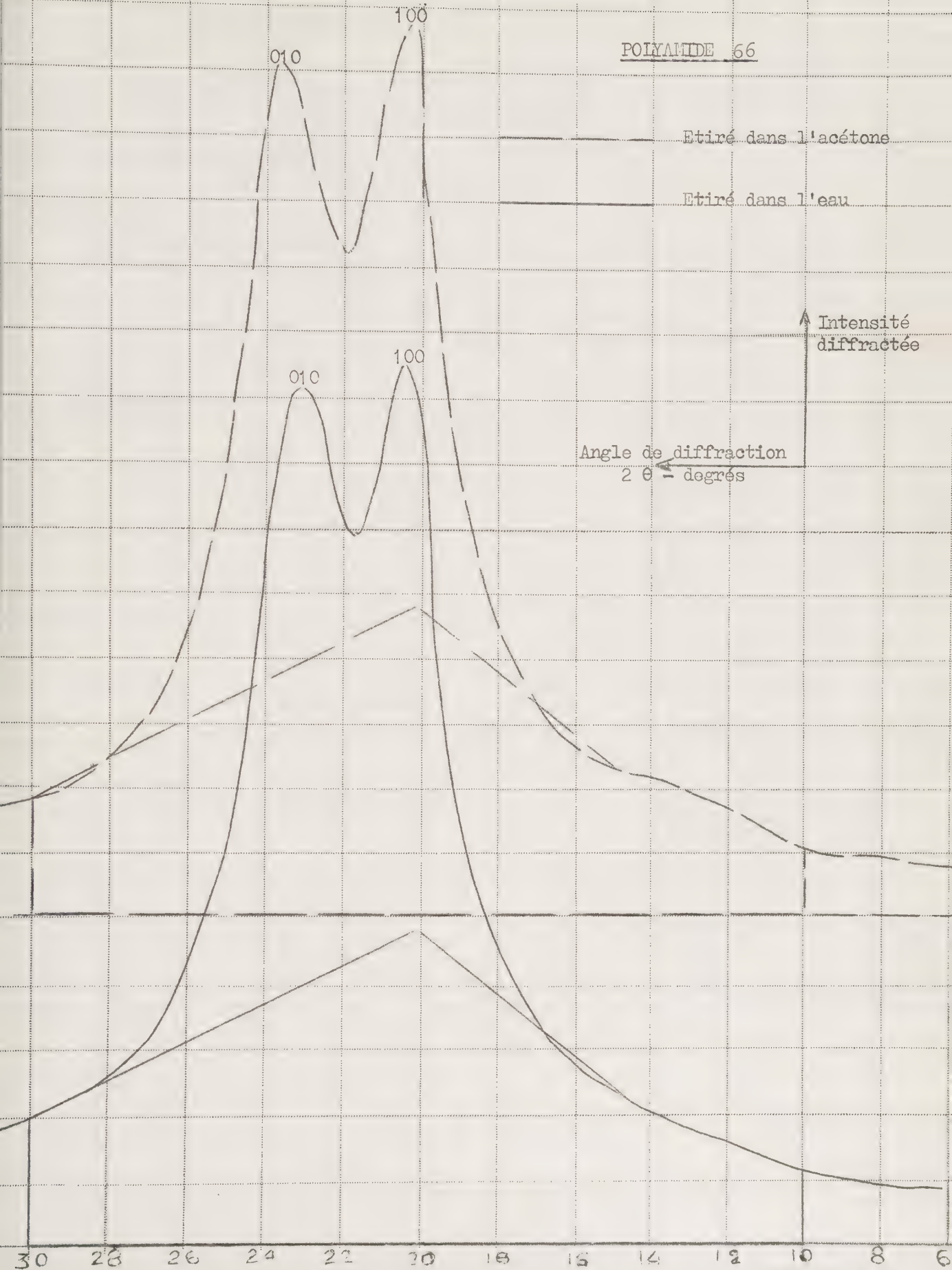
Angles de la maille

$\alpha : \vec{b}, \vec{c} = 90^{\circ}$
 $\beta : \vec{c}, \vec{a} = 99^{\circ}20'$
 $\gamma : \vec{a}, \vec{b} = 90^{\circ}$

Plans principaux

$b, c : 100$
 $a, c : 010$
 $a, b : 001$
 diagonaux//à $c : 110$ et $1\bar{1}0$

POLYAMIDE 66



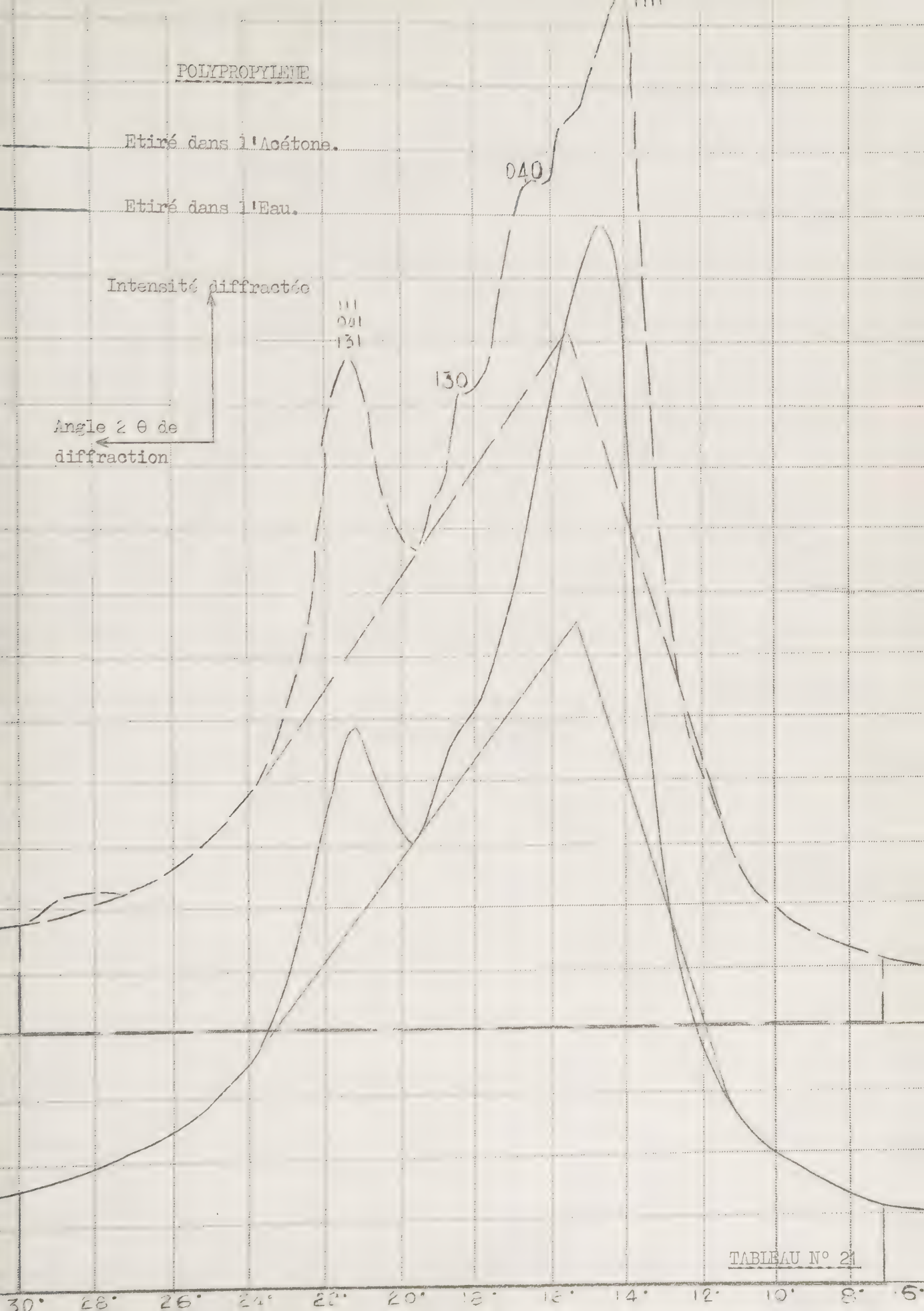
POLYPROPYLENE

Etiré dans l'Acétone.

Etiré dans l'Eau.

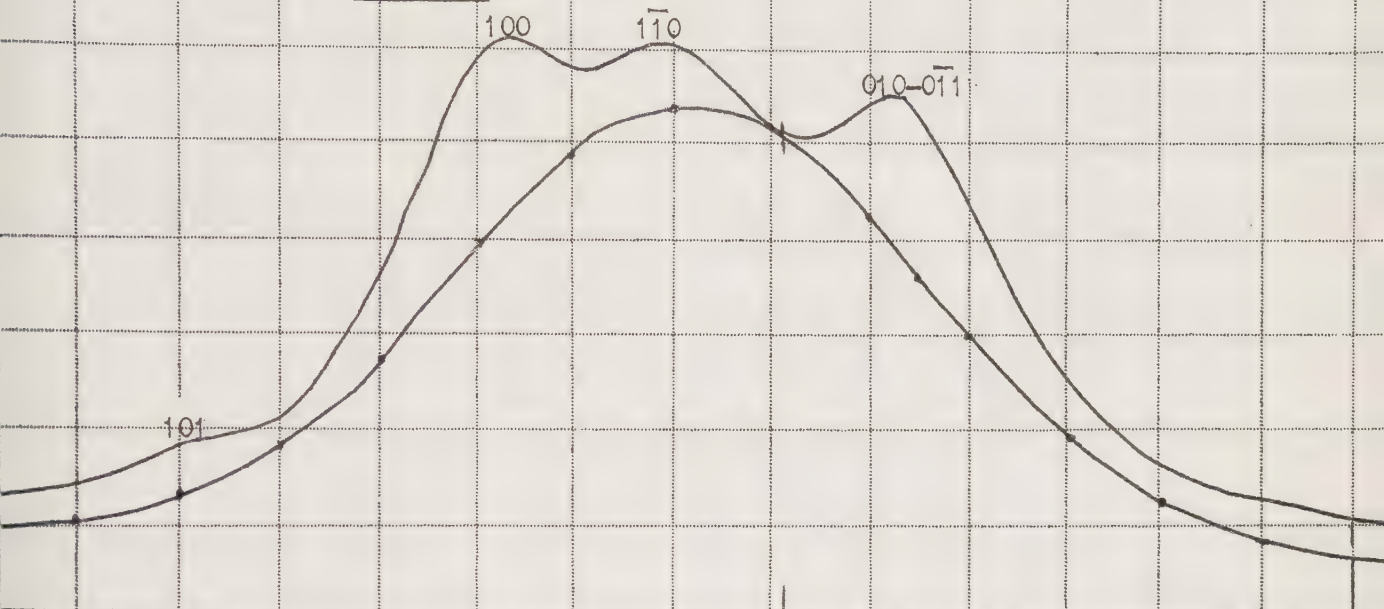
Intensité diffractée

Angle 2θ de
diffraction



POLYESTER étiré dans le BUTANOL

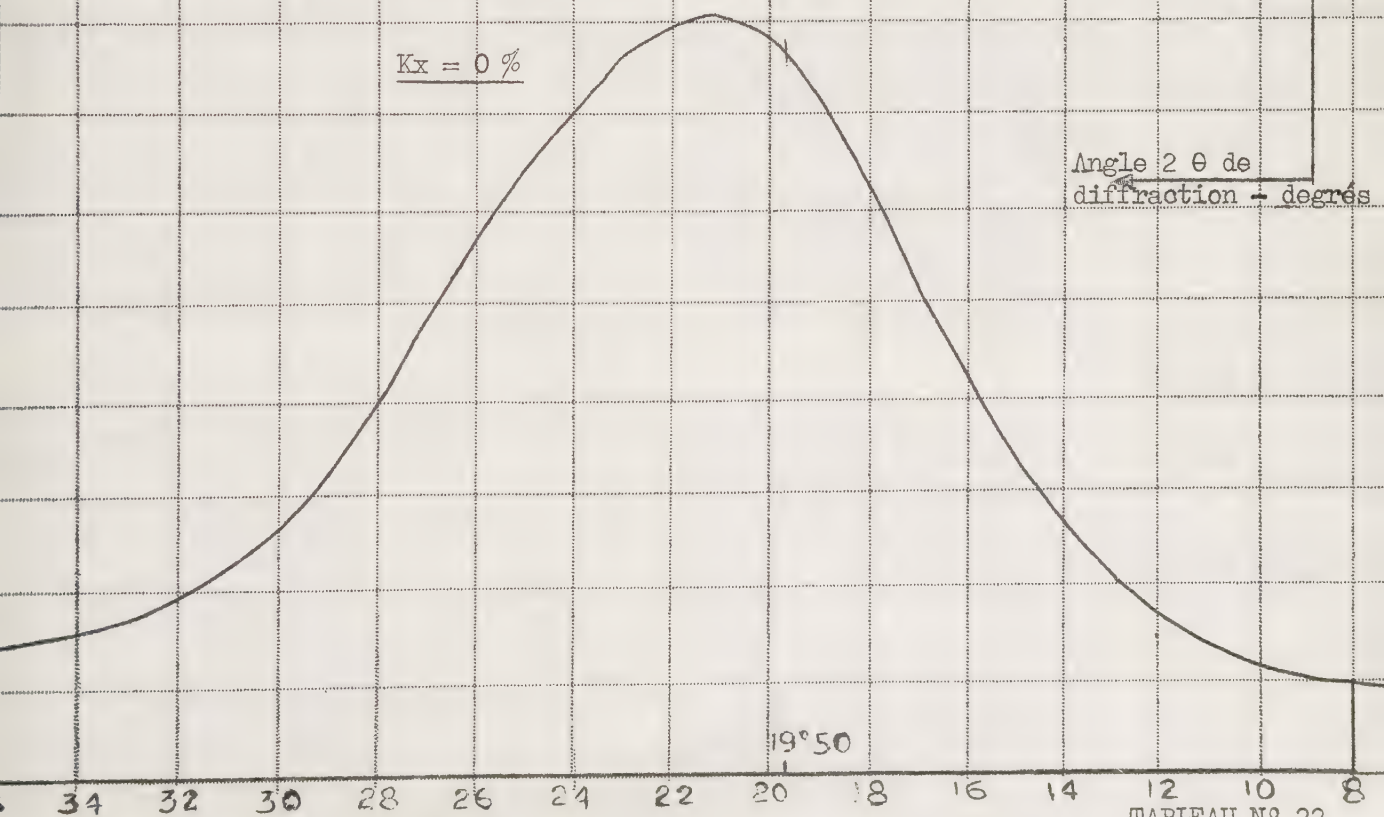
Kx = 23 %



Intensité diffractée

POLYESTER étiré dans l'EAU

Kx = 0 %



Angle 2 θ de
diffraction - degrés

TRAITEMENTS SUR POLYESTER

Intensité diffractée

Angle 2θ de
diffraction - degrés

⑥ Témoin
Chauffé à $220^{\circ}-15$ mm

⑤ Etiré dans le BUTANOL
Chauffé à $220^{\circ}-15$ mm

④ Cristallisé dans
l'ACETONE
Chauffé à $220^{\circ}-15$ mm

③ Cristallisé par im-
mersion ds. l'ACETONE

② Etiré dans
le BUTANOL

① Témoin amorphe

⑥ Kx : 46 %

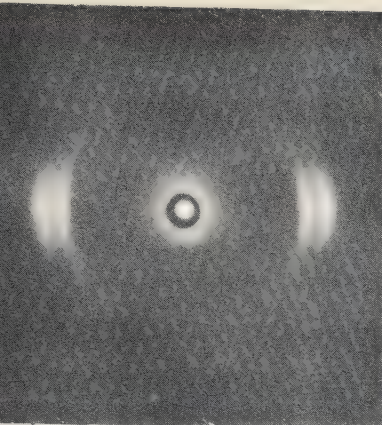
⑤ Kx : 41 %

④ Kx : 39 %

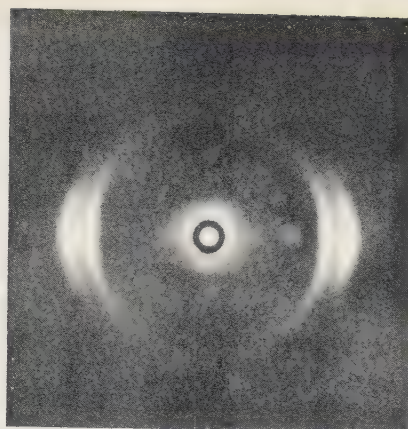
③ Kx : 27 %

② Kx : 23 %

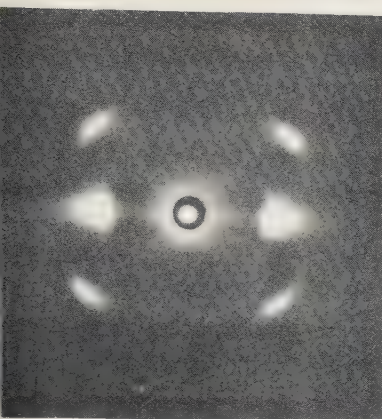
① Kx : 0 %



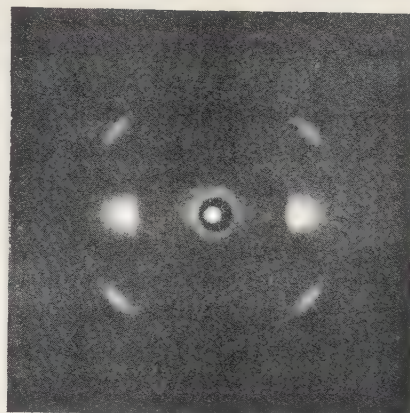
Polyamide 66
Etiré dans
l'EAU



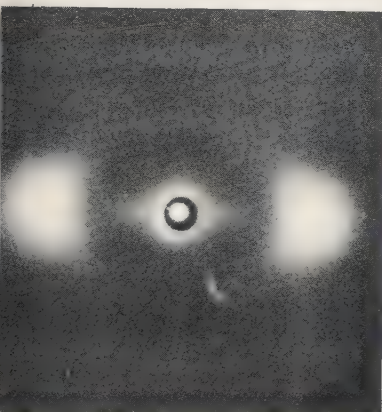
Polyamide 66
Etiré dans
l'ACETONE



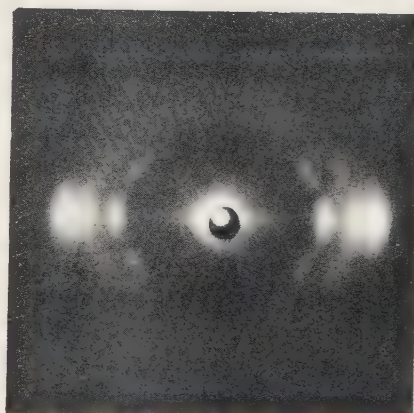
Polypropylène
Etiré dans
l'EAU



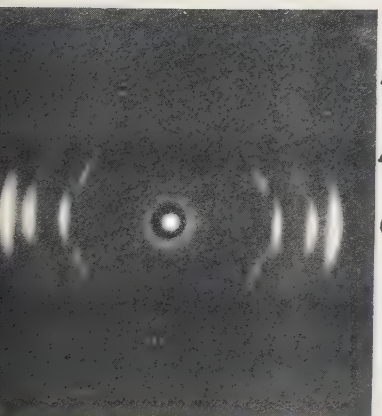
Polypropylène
Etiré dans
l'ACETONE



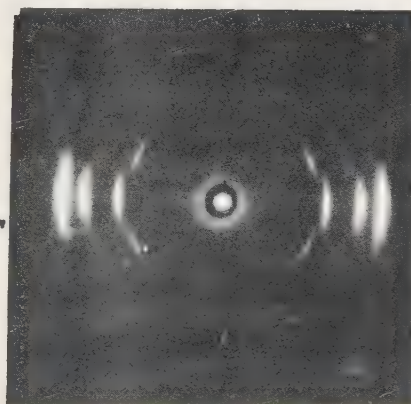
Polyester TG
Etiré dans
l'EAU



Polyester TG
Etiré dans
le BUTANOL



Polyester TG
Etiré dans l'EAU
Chauffé à 220°-15mn



Polyester TG
Eti. ds. le BUTANOL
Chauffé à 220°-15mn

R E F E R E N C E S

- (1) WOODS HJ. J. Text. Inst. 46 p.T629 (1955)
- (2) Société Du Pont de NEMOURS Brevet Français n° 1236688 (13.6.1960)
- (3) Société S.F.A.I.R.E. Notice de principe du stéromoteur
- (4) ROTHSCHILD Notice de principe de l'ELECTRONIC-TENSIOMETER. R-1091
- (5) KELLER J. Polymer Sci. 17 p. 351 (1955)
Growth and Perfection of
Cristals p. 499 (1958)
J. Polymer Sci. 17 p. 291 (1955)
- (6) POINT Bull.Acad.Sci. 34 p. 982 (1955)
- (7) BARRIAULT et GRONHOLZ J. Polymer Sci. 18 p. 393 (1955)
- (8) HARTLEY, LORD et MORGAN Ric. Sci.(Suppl.) 25 p. 577 (1955)
- (9) EPPE, FISCHER et STUART Congrès de Microscopie électronique
de Berlin (Sep.1958)
- (10) HOOKWAY SC. J. Text. Inst. 49 p. 292 (1958)
- (11) MARSCHAL et THOMPSON Proc. Roy. Soc. A221 p. 541 (1954)
- (12) QUINN RG. J. Appl. Polymer Sci. 4 p. 253 (1960)
- (13) BRIDGMAN PW. Trans. Amer. Soc. 4 p. 253 (1954)
- (14) TOUSSAINT, PINTÉ, PROLABO. Ciba 8 p. 899 (1930)
- (15) SCHULER Text. Res. J. 5 p. 225 (1957)
- (16) COURMONT Thèse d'Ingénieur-Docteur LYON(4 Juin 1959)
- (17) DE COSTE Industrial and Engineering
Chim. 43 p. 117 (1951)
- (18) ASTM Bulletin Méthode de mesure du stress-
cracking du polyéthylène 12 (1956)

- (19) RUDD JF. Polymer Letters 3 p. 1 (1963)
- (20) CONNOR et TURNER British Plastics 35 p. 472 (1962)
36 p. 584 (1962)
- (21) HOPKINS WO. J. Appl. Physics 21 p. 206 (1950)
- (22) HITTMAN, MARK et ULLMAN Amér. Chem. Soc. 12 p. 39 T (1958)
- (23) BOSCHHOFF FS. et NEUMANN JA. Soc. Plas. Eng. Jour. 10 p. 17 (1954)
- (24) MARK Conférence non publiée (18.4.1957)
- (25) KOLB J. et ISARD EJ. J. Appl. Physics 20 p. 571 (1949)
- (26) MOORE WR. et RICHARDS DO. J. Text. Inst. 51 p. 438 T (1960)
- (27) MOORE WR. et SCHELDON RR. Polymer 2 p. 315 (1961)
- (28) ROTH W. et SCHROTH R. Faserforsch. und Textil. 12 p. 361 (1961)
- (29) Société Du Pont de Nemours Brevet français n° 1273391 DU (30 Juin 1960)
- (30) BONART et HOSEMAN Die Makromoléc. Chimie 39 p. 105 (1960)
- (31) HEARLE JWS. J. Appl. Polymer Sci. 7 p. 1175 (1963)
- (32) BUNN CW. J. Appl. Chem. 1 p. 269 (1951)
- (33) KASSENBECK P. Bull. Inst. Text. B76 p. 55 (1958)
- (34) CLARK G.L. Les rayons X et leurs applications DUNOD (1962)
- (35) KLINE G.M. Analytical Chemistry of Polymers INTERSCIENCE PUBLISHERS
- (36) HERMANS et WEIDINGER Rec. Trav. Chim. 65 p. 427 (1947)
- (37) SCHERRER Gottinger Nachrichten p. 298 (1918)
- (38) STATTON W.O. J. Polymer Sci. 9 p. 143 (1959)
- (39) GUINIER A. J. Polymer Sci. 9 p. 557 (1952)
- (40) STATTON W.O. J. Polymer Sci. 22 p. 385 (1956)
- (41) BUNN et GARNER Proc. Roy. Soc. A189 p. 39 (1947)

- | | | | |
|------|--------------------------|--|--------|
| (42) | NATTA | Atti della académia National
dei Luici | (1956) |
| (43) | FAVROW et PRESTON | British J. of Appl. Phy. <u>11</u> p. 383 | (1960) |
| (44) | DAUBESSY R. et BUNN C.W. | Proc. Roy. Soc. <u>A226</u> p. 531 | (1954) |
| (45) | VICKERSTAFF | The Physical Chemistry of
Dyeing p. 386 | (1950) |



T A B L E des M A T I E R E S

	<u>Page</u> :
INTRODUCTION	1
APPAREILLAGE	1
A - <u>ETIRAGE A FROID DES HAUTS POLYMERES SYNTHETIQUES</u> ...	5
A1 - <u>ETIRAGE A FROID DES POLYMERES DANS L'AIR</u>	9
A11 - Théorie actuelle de la structure des polymères et de l'étirage	9
A12 - Types d'étirage - Courbes charge/allongement ..	11
A13 - Facteurs influençant le type d'étirage	12
A14 - Etirage industriel	12
A2 - <u>ETIRAGE DES POLYMERES DANS CERTAINS LIQUIDES ORGANIQUES</u>	15
A21 - Le phénomène d'étranglements multiples	15
A22 - Courbes charge/allongement	16
A23 - Le phénomène de craquelures	16
A3 - <u>ETUDE GENERALE DES PHENOMENES</u>	19
A31 - Fibres et liquides étudiés	19
A32 - Mesures et observations morphologiques	20
A33 - Facteurs influençant les phénomènes de craque- lures	30
A34 - Recherche des actions liquides polymères relati- ves aux phénomènes	32
A4 - <u>CONCLUSIONS</u>	33

	<u>Page :</u>
B - <u>PENETRATION DES COLORANTS</u>	35
B1 - <u>MODE DE PENETRATION DU COLORANT</u>	37
B11 - Le brevet Du Pont de Nemours n° 1236688	37
B12 - Fibres, colorants, agents organiques utilisés .	37
B13 - Pénétration du colorant au cours de l'étirage discontinu	38
B14 - Pénétration du colorant au cours de l'étirage continu	40
B2 - <u>QUANTITE DE COLORANT FIXE SUR LES FIBRES</u>	41
B21 - Méthode de dosage	41
B22 - Influence de la concentration du colorant	41
B23 - Influence du temps de passage dans le bain	43
B3 - <u>CONCLUSIONS</u>	45
C - <u>MORPHOLOGIE DES PHENOMENES</u>	47
C1 - <u>LE PHENOMENE INITIAL DE "PSEUDOFISSURES"</u>	49
C11 - Formation des pseudofissures avec la contrainte	49
C12 - Etirage dans la vapeur des agents organiques ..	49
C13 - Morphologie des pseudofissures	49
C14 - Influence de l'orientation du polymère	50
C2 - <u>LE PHENOMENE DE FISSURATION SOUS CONTRAINTE</u>	53
C21 - Bibliographie	53
C22 - Analogies avec le phénomène de pseudofissures ..	54

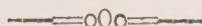
	<u>Page</u> :
C23 - Cas particulier du polyester TG.	55
C24 - Conclusions	55
C3 - <u>ETRANGLEMENTS PRODUITS A PARTIR DES PSEUDOFISSURES</u>	57
C31 - Formation et propagation des étranglements	57
C32 - Observation des étranglements en lumière polari- sée	58
C33 - Défauts de la fibre complètement étirée	59
C4 - <u>ETIRAGES CONTINU ET DISCONTINU</u>	61
C41 - Différences entre les deux étirages	61
C42 - Expériences	62
C43 - Effet lacunaire	62
C5 - <u>CONCLUSIONS</u>	65
D - <u>ETUDES STRUCTURALES</u>	67
D1 - <u>UTILISATION DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE</u>	69
D11 - Généralités	69
D12 - Etude de la surface des craquelures	70
D13 - Etudes internes des craquelures	72
D14 - Etudes internes des échantillons teints	76
D2 - <u>UTILISATION DES RAYONS X</u>	79
D21 - Généralités	79
D22 - Méthodes utilisées	82

D23 - Résultats	83
D24 - Conclusions	90
D3 - <u>CHANGEMENT DE STRUCTURE AU NIVEAU DE L'ETRANGLEMENT</u> ...	93
D31 - Rupture des liaisons interchaines à l'étirage .	93
D32 - Structure de la striction normale	95
D33 - Structure de l'étranglement multiple	95
D4 - CONCLUSIONS	97
E - <u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	99
E1 - <u>RAPPELS DES PRINCIPALES OBSERVATIONS</u>	101
E2 - <u>HYPOTHESES SUR LA FORMATION ET LA PROPAGATION DES PHENOMENES</u>	103
E3 - <u>APPLICATION DES PHENOMENES</u>	105
E31 - Pénétration des colorants	105
E32 - Etude de la structure des polymères synthétiques	105
<u>TABLEAUX</u> - N° 1 à 24	Hors texte
<u>TABLE des REFERENCES</u>	107
<u>TABLE des MATIERES</u>	111

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

STRUCTURE ET FLUORESCENCE DES AZURANTS OPTIQUES



VU :

Les Membres du Jury,

MM. J. COLONGE

Ch. EYRAUD

G. VALLET

P. ROCHAS

VU et APPROUVE :

Le Doyen de la
Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

VU et ACCORDE le permis d'imprimer :

LYON, le 25 Mars 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.

